环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.9
第40卷 第9期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第9期
2019年9月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第9期 2019年9月
Vol. 40, No. 9 Sep., 2019

新建铅蓄电池集聚区对周边土壤环境的影响:基于重金属空间特征

丁亚丽[1,2], 廖敏[1,2*], 方至萍[1,2], 陈树森[1,2], 张云[3], 郭佳雯[1,2], 梁雨琦[1,2]

(1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 2. 浙江省农业资源与环境实验室, 杭州 310058; 3. 浙江省长兴县环境监测站, 湖州 313100)

摘要: 为探明浙北某乡镇经提升改造后一新建铅蓄电池集聚区运行7a后是否对周边土壤环境存在影响, 采集该铅蓄电池集聚区周边表层土壤(0~20 cm)76份, 测定了土壤中汞(Hg)、砷(As)、铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、镉(Cd)、镍(Ni)和铬(Cr)这8种重金属含量, 并基于集聚区内、距集聚区边界50、450和850 m的空间距离, 采用单因子指数法、内梅罗综合污染指数法及潜在生态风险指数法对土壤环境质量进行了评价, 然后利用地统计方法分析了重金属空间分布特征, 并结合相关性分析确定了对土壤环境造成影响的重金属的来源. 结果表明, 与当地平均背景值相比, 8种重金属元素中Hg、Zn和Pb在所有空间尺度下的平均含量均高于其对应背景值, 对Cd而言, 除集聚区内, 其余空间尺度下的Cd平均含量均大于其背景值, As只有距边界50m处的平均含量大于其背景值, 而其他元素在所有空间距离下的平均含量均低于其对应背景值, 其中Hg和Cd存在高度空间变异, 而其他元素含量空间变异不明显, 说明区域活动的影响主要集中在Hg和Cd上, 且两者的含量随集聚区距离外延而增加. 出现超出农用地土壤污染风险筛选值点位的元素主要为Hg和Cd, 其主要分布在集聚区外450 m和850 m处, 其中Hg在对应距离下超出风险筛选值的点位占33.33%和38.89%, Cd分别占27.78%和55.56%, 且两者的空间分布特征与其含量一致, 而其他元素中仅有Zn和Pb存在零星点位超出风险筛选值, 且总体上无明显空间特征. 由8种重金属元素对土壤的综合污染风险分析可知, Cd是造成土壤综合污染风险的主要来源, 由于其贡献使850 m处土壤处于警戒状态(贡献率为36.73%). 土壤的生态风险主要出现在集聚区外450 m和850 m处, 处于中等生态风险水平, 其中生态风险主要来自Hg和Cd, Hg在对应距离下的贡献率分别为46.30%和39.37%, Cd分别为38.98%和49.30%, 说明区域活动使Hg和Cd成为影响研究区土壤质量的主要元素. 经地统计和多元统计分析表明, Hg和Cd含量呈现出在当地主风向(东北-西南)轴上由集聚区外围向内扩散的特征, 且两者的主要来源为集聚区外围企业的燃煤活动. 因此, 新建的铅蓄电池集聚区运行7a后并未对集聚区及周边土壤重金属的集聚造成明显影响.

关键词: 铅蓄电池集聚区; 土壤重金属; 污染评价; 空间分布; 源解析

中图分类号: X53; X825 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)09-4244-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201901095

Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment: A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals

DING Ya-li[1,2], LIAO Min[1,2*], FANG Zhi-ping[1,2], CHEN Shu-sen[1,2], ZHANG Yun[3], GUO Jia-wen[1,2], LANG Yu-qi[1,2]

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Hangzhou 310058, China; 3. Environmental Monitoring Station of Changxing County, Zhejiang Province, Huzhou 313100, China)

Abstract: To determine whether the newly built lead-acid battery agglomeration area in a town in northern Zhejiang had an impact on the surrounding soil environment after seven years of operation, 76 samples of surface soil around the lead-acid battery concentration area were collected, and the contents of Hg, As, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, and Cr in the soil were determined. Based on the spatial distance of the agglomeration area and 50, 450, and 850 m from the agglomeration area boundary, the soil environmental quality was evaluated using the single factor index, Nemerow comprehensive pollution index, and potential ecological risk index methods. The spatial distribution characteristics of the heavy metals were analyzed using the geostatistical method, and the sources of heavy metals affecting the soil environment were determined by correlation analysis. The results showed that the average contents of Hg, Zn, and Pb in eight heavy metals were higher than their corresponding background values at all spatial scales. The average Cd content in spatial scales other than the agglomeration area was larger than its background value. Only As at 50 m was greater than its background value, whereas the average content of other elements at all spatial distances was lower than their corresponding background values. The spatial

收稿日期: 2019-01-11; **修订日期**: 2019-04-01
基金项目: 国家自然科学基金项目(41571226); 国家重点研发计划项目(2018YFC1800403)
作者简介: 丁亚丽(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: dingyl@zju.edu.cn
* 通信作者, E-mail: liaomin@zju.edu.cn

variability was high for Hg and Cd but not obvious for other elements. This implies that the influence of regional activities was concentrated mainly on Hg and Cd; the content of both increased with distance from the agglomeration area. Hg and Cd exceeded the risk screening values and were distributed mainly at 450 m and 850 m; 33.33% and 38.89% Hg points and 27.78% and 55.56% Cd points were observed at these distances, respectively. The spatial distribution characteristics of Hg and Cd were consistent with their contents; only Zn and Pb had scattered points that exceeded the risk screening values and generally no obvious spatial distribution characteristics. According to the risk analysis of soil comprehensive pollution caused by the eight heavy metals, Cd was the main source of soil comprehensive pollution risk at a contribution rate of 36.73%, which caused the soil at 850 m to be in a state of alert. Soil ecological risk at a medium level occurred mainly at 450 m and 850 m outside the agglomeration area from Hg and Cd. The contribution rates to the soil quality at these distances were 46.30% and 39.37% for Hg and 38.98% and 49.30% for Cd, respectively. This indicates that regional activities caused Hg and Cd to be the main elements affecting soil quality in the study area. The results of geostatistics and multivariate statistical analysis showed that Hg and Cd were diffused inward from the periphery of the agglomeration area on the axis of the local main wind direction (northeast-southwest), and the main sources of both were coal-burning activities of enterprises in the periphery of the agglomeration area. In summary, the newly build lead-acid battery agglomeration area has not significantly affected the accumulation of heavy metals in the agglomeration area and in the surrounding soil after seven years of operation.

Key words: lead-acid battery agglomeration area; soil heavy metals; pollution assessment; spatial distribution; source analysis

近年来随着经济快速增长的同时，一些垃圾填埋场、工厂等污染场地因废物处置不当或泄漏，导致我国多地频发重金属污染事件[1,2]，这也使得污染场地周边的生态环境问题越来越受重视. 结合文献[3~5]可知，我国铅蓄电池行业所产生的铅含量占全国铅总产量的67%，且其周围土壤中铅含量已对环境和人体健康造成了影响. 此外，生产铅蓄电池的过程中还会涉及 As 和 Cd 等重金属，而重金属在土壤中难以降解，并会通过食物链进入人体，进而威胁人类健康[6]，因此对铅蓄电池产业开展土壤重金属的污染水平调查和生态风险评估具有重要意义.

铅蓄电池产业是浙北某县的重要支柱产业之一，为了消除该产业“低、小、散”的发展格局及落后工艺可能带来的环境风险，2011 年该县政府对铅蓄电池行业进行了整治提升，重新征地，新建立了若干个以铅蓄电池产业为主的工业集聚区，各铅蓄电池企业均以多级旋风除尘器作为废气处理设施，其理论除尘效果可达到99%. 目前经整改后形成的工业集聚区已运行了 7 a 多，由于环境信息，特别是潜在生态评估信息的披露往往关系到公司或区域产业的盈利能力及其可持续发展，故有必要分析整改后建成的铅蓄电池集聚区周边土壤重金属是否对环境有明显的影响，以期评估其整改效果是否有利于铅蓄电池产业的可持续发展.

国内外学者围绕工业区周边土壤重金属展开了多以污染评价[7,8]、风险评价[9,10]、空间特征[11,12]和来源解析[6,13]等为主的交叉研究，而其中以铅蓄电池集聚区为研究对象的相关研究较少，且已有的研究多集中在历史污染较重的区域或生产工艺较落后的企业[1,2,14]，较少有对经过产业整治及技术提升后的企业及其集中区周边土壤重金属风险是否改善的评估. 鉴此，本文以浙北某县新建的乡镇铅蓄电池集聚区为例，分别采用单因子指数法、内梅罗综合污染指数法及生态危害指数法对土壤环境质量和生态风险进行了评估，并通过地统计和元素之间的相关性分析对影响土壤环境的重金属进行了空间分布特征和来源的探究，以期为该行业的重金属防控与治理及行业的可持续发展提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　研究区概况

研究区为浙江省北部某乡镇内的一个以铅蓄电池产业为主的集聚区，其地理位置在北纬 30°43′~31°11′，东经 119°33′~120°06′之间. 该集聚区位于浙北的低山丘陵向平原过渡区，地势西高东低，属亚热带海洋性季风气候，全年主导风向以东北-西南风向为主，但相对其他风向不明显，年均降水量为1 309 mm，其地带性植被为中亚热带常绿阔叶林，植被资源丰富，森林覆盖率达 51.3%，土壤主要类型为红壤. 集聚区周边分布有农业耕地、林地和农村聚集地等，其西北部为山体. 集聚区属于新建(2011 年)，建设前主要为农业耕地和低丘林地，目前该集聚区已入住蓄电池企业 10 家，其中 4 家已投产，其他 6 家处于在建或待建状态. 在离集聚区边界约 600 m 外的北偏西侧、东南和东北部存在几家以燃煤为主且产生废气或粉尘的电厂、水泥厂和耐火企业，另外在研究区南部 10 km 范围内还分布 2 家中国华能集团旗下的大型燃煤电厂和 1 家浙江省国资委的燃煤电厂.

1.2　样品采集与数据处理

1.2.1　采样与测定

由于集聚区内各铅蓄电池厂均采用高度不超过 30 m 的中、低型烟囱，烟尘最大落地点距集聚区边界不超过 500 m，故将研究空间范围确定为集聚区及其边界外延 850 m. 采用系统布点法与辐射布点

法对研究区进行布点，其中集聚区内按照 400 m × 400 m 网格法进行了加密布点，集聚区及其周边共布设 76 个采样点(图 1)，其中集聚区内 26 个，距集聚区边界 50 m 处有 14 个，450 m 处 18 个，850 m 处 18 个. 参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)的要求采集 0 ~ 20 cm 表层土，同时用 GPS 卫星定位仪记录采样点的经纬度. 土壤样品经自然风干，过 2 mm 尼龙筛剔除杂物，然后用研磨碾碎并分别过孔径 1 mm 筛(16 目)和 0.149 mm (100 目)筛，装于无色聚乙烯自封袋备用.

采用玻璃电极法[15]测定土壤 pH 值，76 个采样点的 pH 值测定范围为 5.68 ~ 7.5，平均值为 6.31，土壤呈酸性. 参照土壤 Hg 和 As 测定的国标法(GB 22105-2008)采用王水消解对 Hg 和 As 进行前处理，然后用双道原子荧光光度计(北京，吉天，AFS-9130)测定，该仪器检测限为 Hg ≤ 0.001 $\mu g \cdot L^{-1}$，As≤0.01 $\mu g \cdot L^{-1}$. Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 和 Cr 采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全消解的方法进行处理[15]，然后用石墨炉/火焰原子吸收光谱仪(美国，PerkinElmer AAnalyst 800)测定，该仪器的检测限的量级为 1×10^{-3} $\mu g \cdot L^{-1}$，灵敏度较高. 各土壤重金属元素测定过程中采用加标回收法进行质量控制，加标回收率在 92.6% ~ 103.4% 之间，测定结果满足质量控制标准.

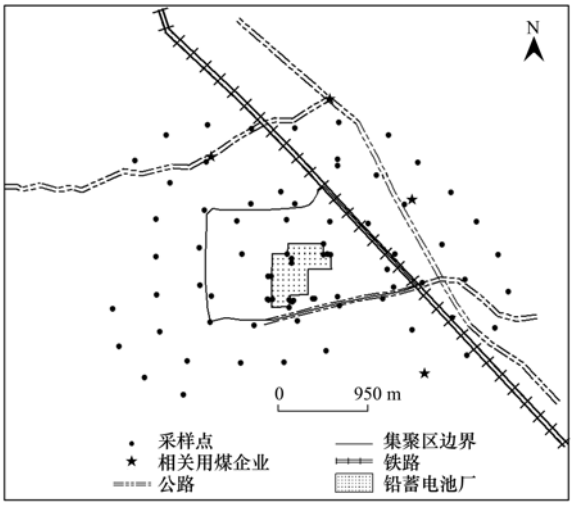

图 1 研究区域及采样点分布示意

Fig. 1 Study area and sampling point distribution

1.2.2 数据预处理

异常值是指一组数据中比平均值的偏差高于两倍标准差的测定值，超过 3 倍标准差的测定值称为高度异常值. 本文采用域法识别特异值[16]，即分别用正常最大和最小值代替样本平均值加减 3 倍标准差以外的值，也就是把高度异常值识别出并进行替换. 数据经域法处理后，各重金属元素的变异系数明显降低. 数据分析及作图由 Excel 2010、SPSS 20.0、GS + 7.0 和 ArcGIS 10.0 软件完成.

1.3 评价方法

1.3.1 单因子指数法

用单因子指数法进行评价时，有一项测量指标超过评价标准值就认为该土壤样品存在污染的可能，对环境质量要求较严格，计算公式为：

$$P_i = C_i / S_i \tag{1}$$

式中，P_i 为土壤单项污染指数，C_i 为土壤污染物实测值，S_i 为污染物标准值(以文献[17]中农用地土壤污染风险筛选值为参考)，$P_i \leq 1$ 表示未污染，$1 < P_i \leq 2$ 表示潜在污染，$2 < P_i \leq 3$ 为轻污染，$P_i > 3$ 为重污染，即其值越大，土壤污染越严重[13].

1.3.2 内梅罗综合指数法

内梅罗综合指数法是一种综合考虑所有测量指标，能更直观地定性描述土壤环境质量的一种方法. 计算公式为：

$$P_{综} = \sqrt{\frac{(P_{max})^2 + (P_{ave})^2}{2}} \tag{2}$$

式中，$P_{综}$ 为土壤综合污染指数，P_{max} 为各重金属元素中最大单项污染指数，P_{ave} 为各元素的平均单项污染指数. $P_{综} \leq 0.7$ 土壤表现为安全，$0.7 < P_{综} \leq 1$ 为警戒水平，$1 < P_{综} \leq 2$ 为轻度污染，$2 < P_{综} \leq 3$ 为中度污染，$P_{综} > 3$ 为重度污染[11].

1.3.3 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数法是瑞典著名地球化学家 Hakanson[18]根据重金属性质及环境行为特点，从沉积学角度提出的一种对土壤重金属进行潜在生态危害评价的方法[19]. 计算公式为：

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \tag{3}$$

$$RI = \sum_{i=1}^{n} E_r^i \tag{4}$$

式中，E_r^i 为单个金属潜在的生态风险指数，$C_f^i = P_i$ 为土壤单项污染指数，T_r^i 为不同重金属生物毒性响应因子，RI 为多金属潜在的生态风险指数.

由于 RI 的大小与参评污染物的种类和数量有关，故对土壤重金属生态风险分级标准进行了如下的调整[20~22]：E_r^i 风险分级中第一级的上限值由非污染的污染系数($C_f^i = 1$)与所研究重金属的最大毒性影响因子 T_r^i(本文中为 Hg = 40)相乘得到，其他风险级别的上限值分别采用上一级的风险值乘 2 得到；RI 风险分级中第一级的上限值先根据 Hakanson 研究中的第一级分级值 150 除以其模型中 8 种参评污染物的毒性系数(多氯联苯 PCB = 40、Hg = 40、Cd = 30、As = 10、Pb = 5、Cu = 5、Cr = 2、

Zn = 1）总值 133，得到单位毒性系数 1.13，然后将单位毒性系数乘以本研究 8 种重金属的毒性系数（Zn = 1、Cr = 2、Cu = Ni = Pb = 5、As = 10、Cd = 30、Hg = 40）总值 98，并取十位整数得到 RI 第一级界限值 110，其余各级界限值可由上一级界限值乘以 2 得到，如表 1.

表 1　调整后的土壤重金属生态风险评价分级标准

Table 1　Adjusted classification standard for ecological risk assessment of heavy metals in soil

生态风险级别	1 级（轻微）	2 级（中等）	3 级（重度）	4 级（强烈）	5 级（极强）
E_r^i	<40	40 ~ 80	80 ~ 160	160 ~ 320	≥320
RI	<110	110 ~ 220	220 ~ 440	440 ~ 880	≥880

2　结果与讨论

2.1　土壤重金属含量的特征分析

研究区不同空间距离下 8 种土壤重金属平均含量特征结果见表 2. 对 Hg、Zn、Pb 和 Cd 而言，除集聚区内的 Cd 含量外，这 4 种元素在不同距离下的平均含量均大于该区域平均背景值[23]，说明这 4 种元素在人类进行土地利用的过程中产生了一定的积累. 对 Cu、Ni 和 Cr 而言，其含量均低于其平均背景值[23]，说明这 3 种元素未受到人为活动的影响，而 As 只有在集聚区外 50 m 处的平均含量大于其对应背景值，且与两者差异不明显，意味着其差异可能来自土壤发育母质，与土地利用等人为活动关系不密切. 以农用地土壤污染风险筛选值[17]为参考标准，发现只有集聚区外 850 m 处的 Cd 受到了污染，而孙荣基等[2]研究了一家有 60 多年生产历史的铅酸蓄电池厂，表明其研究区内土壤 Pb 含量均值为8 774.98 mg·kg^{-1}，即土壤中 Pb 含量严重超标，另外其他国内外学者同样发现 Pb 为铅蓄电池厂周边土壤中的主要污染元素，且大部分已对土壤环境和人体健康带来了严重风险[5,24,25]，而本文结果表明 Pb 含量在污染风险范围内，说明新建的铅蓄电池集聚区在重金属减排上取得了一定的成效，这一结果也对老旧蓄电池厂或集聚区的提升与改造有着较好的借鉴作用.

从表 2 的各重金属含量的空间分布上来看，Hg 和 Cd 的平均含量随着距集聚区距离的增加而增加，至边界外 850 m 处其含量值达到最大，且两者的变异系数 CV > 36% 均为高度变异[22]，而已有研究表明[14]，以铅蓄电池厂为污染来源的重金属含量在空间上随距离外延而降低，这一结果正好与本研究相反，说明 Hg 和 Cd 可能来自集聚区外围污染源. 而其他 6 种重金属元素在空间上未表现出明显的分布特征，对应的含量变异程度相对较低，说明这 6 种元素受到集聚区开发利用的影响较小，也意味着超出该区域平均背景值的重金属 Zn 和 Pb 主要来自铅蓄电池集聚区开发前的土地利用，与集聚区的开发及其外围的生产活动关系不密切.

表 2　不同空间距离下土壤重金属平均含量的描述性统计

Table 2　Descriptive statistics of average heavy metal content in soil at different spatial distances

元素	集聚区内平均含量/mg·kg^{-1}	平均含量/mg·kg^{-1}			变异系数/%	研究区土壤背景值/mg·kg^{-1}	农用地土壤污染风险筛选值/mg·kg^{-1}
		50 m 处	450 m 处	850 m 处			
Hg	0.25	0.25	1.21	1.24	76.34	0.13	1.8
As	6.48	7.41	4.84	4.71	22.36	6.77	40
Cu	15.38	13.57	18.10	23.13	23.73	23.8	50
Zn	113.78	131.89	111.16	108.61	9.08	74.8	200
Pb	39.03	39.78	56.53	35.67	21.89	25.1	90
Cd	0.11	0.19	0.23	0.35	44.47	0.12	0.3
Ni	25.52	18.24	21.49	22.63	13.69	31.8	70
Cr	28.02	31.24	21.53	22.48	17.85	74.9	150

考虑到保障集聚区周边区域农作物的安全生产，本文以 5.5 < pH ≤ 6.5 下的农用地土壤污染风险筛选值[17]作为土壤重金属质量评价基准，分析了 8 种重金属元素在研究区不同距离下超出风险筛选值的百分比，结果如图 2. 可知 8 种重金属元素中只有 Hg、Zn、Pb 和 Cd 存在超出风险筛选值的点位，其中 Hg 在 450 m 和 850 m 处占 33.33% 和 38.89%，Zn 在集聚区内占 3.85%，Pb 在集聚区内及 450 m 处占 5.69% 和 5.56%，Cd 在不同距离下均存在超出风险筛选值的点位，随距离增加分别为 3.85%、21.43%、27.78% 和 55.56%，且只有 Hg 和 Cd 超出风险筛选值的样点百分比均随距离外延逐渐增大，进一步证实了对应距离土壤中的 Hg 和 Cd 含量主要来自集聚区外围的可能性. 而相对于

Hg 和 Cd 而言，Zn 和 Pb 超出风险筛选值的百分比较低，且其在空间上未呈现一定的分布特征，故推测 Zn 和 Pb 超出风险筛选值的零星样点可能是由土地利用过程中偶然因素引起的.

有研究表明大气沉降会导致土壤重金属富集[26]，其过程主要是烟囱排放的含重金属的气态污染物随着风向和人流交通迁移，再通过重力沉降或降雨等输入到土壤. 由于集聚区的铅蓄电池企业原材料及其工艺中不涉及 Hg，且上述分析其来自集聚区外围的可能性较大，因此考察了研究区周边环境，发现集聚区外围的东北、东南及南部等方向存在一些水泥厂、火电厂和耐火材料厂等燃煤企业. 据该地的农业地质环境调查与自然资源评价报告显示，上述外围燃煤企业排放的烟尘中 Hg 为 2.19 ~ 5.40 mg·kg^{-1}，Cd 为 1.36 ~ 2.62 mg·kg^{-1}，该含量已严重超出风险筛选值，表明集聚区外围的燃煤企业可能是区域土壤重金属积聚的主要来源，是造成 Hg 和 Cd 空间分布呈从集聚区外围向集聚区内扩散趋势的可能内在驱动力.

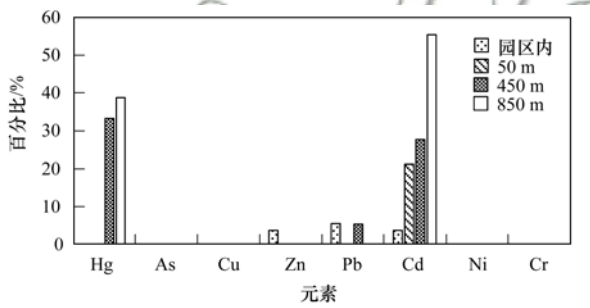

图 2 不同距离下采样点超出农用地土壤污染风险筛选值的百分比

Fig. 2 Percentage of sampling points exceeding the screening value of soil pollution risk for agricultural land for different distances

2.2 土壤重金属污染及生态风险特征分析

基于农用地土壤污染风险筛选值，采用单因子指数法、内梅罗综合指数法及潜在生态危害指数法分析了研究区不同距离下的土壤重金属的污染及生态风险特征，结果如表 3 和表 4. 由表 3 可知，8 种重金属元素中只有 Cd 对 850 m 处的土壤造成了潜在污染(平均单因子指数 $P_i = 1.15 > 1$)，其他元素均未造成污染风险($P_i < 1$). 由表 4 知，8 种重金属元素在不同距离下的单因子生态风险指数(E_r^i)均小于 40，即这 8 种元素对研究区土壤造成的生态风险均在安全范围之内，但对比 8 种元素的 E_r^i 知，$E_r^i > 20$ 的值均落在集聚区外 450 m 和 850 m 处土壤中的 Hg 和 Cd 上，说明 Hg 和 Cd 相对于其他元素对土壤造成的潜在生态风险较大，且其风险在 850 m 处高于 450 m 处. 由表 3 和表 4 可知，各重金属元素的 P_i 和 E_r^i 以及 8 种元素的综合污染风险指数($P_{综}$)及生态风险指数(RI)均与其含量的空间分布特征一致，即只有 Hg 和 Cd 随着边界距离外延而逐渐增大，而其他元素无明显空间变化. 由于 Cd 对 850 m 处土壤污染风险的较大污染(贡献率为 36.73%)，进而使该处的土壤综合污染指数达到警戒值. 在集聚区外 450 m 和 850 m 处土壤呈中等生态风险，对应的 RI 分别为 58.01 和 69.98，其中 Hg、Cd 在 450 m 和 850 m 处对 RI 的贡献率分别为 46.30%、39.37% 和 38.98%、49.30%，其他元素贡献率均在 6% 以下，进一步表明影响研究区土壤质量的主要重金属是 Hg 和 Cd，且受影响的区域主要分布在集聚区外 450 m 和 850 m 处.

表 3 土壤重金属污染风险特征

Table 3 Risk characteristics of heavy metal pollution in soil

元素	P_i			
	园区内	50 m 处	450 m 处	850 m 处
Hg	0.14	0.14	0.67	0.69
As	0.16	0.19	0.12	0.12
Cu	0.31	0.27	0.36	0.46
Zn	0.57	0.66	0.56	0.54
Pb	0.43	0.44	0.63	0.40
Cd	0.37	0.65	0.75	1.15
Ni	0.36	0.26	0.31	0.32
Cr	0.19	0.21	0.14	0.15
$P_{综}$	0.46	0.53	0.62	0.88

表 4 土壤重金属生态风险特征

Table 4 Ecological risk characteristics of heavy metals in soil

元素	E_r^i			
	园区内	50 m 处	450 m 处	850 m 处
Hg	5.54	5.57	26.86	27.55
As	1.62	1.85	1.21	1.18
Cu	1.54	1.36	1.81	2.31
Zn	0.57	0.66	0.56	0.54
Pb	2.17	2.21	3.14	1.98
Cd	11.00	19.43	22.61	34.50
Ni	1.82	1.30	1.54	1.62
Cr	0.37	0.42	0.29	0.30
RI	24.63	32.80	58.01	69.98

为直观展现各采样点污染程度及生态风险的空间分布特征，利用 ArcGIS 软件对土壤综合污染指数及总潜在生态风险指数进行了等级划分绘图，结果见图 3 和图 4. 从中可知，受到轻污染和中等生态危害等级的采样点均分布在集聚区外围东北方向的 450 m 和 850 m 及西南方向的 450 m 处，相应点位均处于当地主风向(东北-西南)轴上，总体表现为集聚区外围土壤环境受到了危害，而集聚区内土壤质量状况属于良好状态，土壤污染风险和生态风险由外向内逐渐衰减，说明铅蓄电池集聚区并未对其周围土壤环境造成影响，相关污染风险和生态风

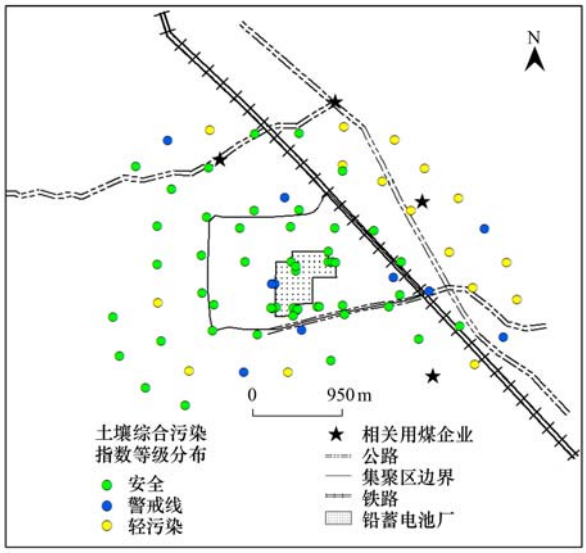

图 3　各采样点的土壤综合污染指数等级空间分布

Fig. 3　Spatial distribution of soil comprehensive pollution index ranking at each sampling point

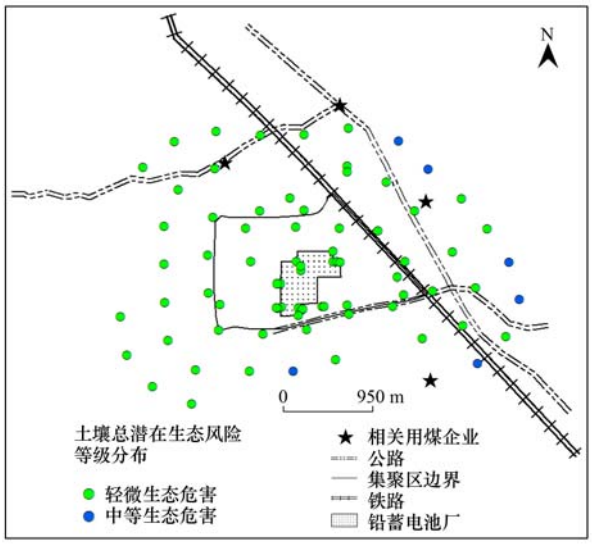

图 4　各采样点的土壤总潜在生态风险等级空间分布

Fig. 4　Spatial distribution of total potential ecological risk ranking at each sampling point

险主要来自外围污染源. 由于影响研究区土壤质量的主要重金属元素是 Hg 和 Cd, 因此后续重点对这两种元素进行了源解析.

2.3　土壤重金属 Hg 和 Cd 的空间变异特征分析及源解析

2.3.1　Hg 和 Cd 的半方差函数理论模型分析

为满足地统计学分析, 首先利用软件 SPSS 20.0 对土壤重金属 Hg 和 Cd 的含量进行了正态分布检验, 结果表明两者均不满足正态分布[27]. 然后对两者进行 Box-Cox 转换, 经单样本非参数检验, 在显著水平为 0.05 的假设下两元素均呈正态分布. 利用软件 GS+7.0 对重金属 Hg 和 Cd 含量进行半方差理论模型的拟合, 以决定系数(R^2)较大及残差平方和(RRS)较小的原则进行筛选并确定了半方差函数理论模型及其参数[12], 结果如表 5.

表 5　土壤重金属(Hg 和 Cd)的半方差函数理论模型及相关参数

Table 5　Theoretical model and related parameters for semi-variance function of heavy metals(Hg and Cd) in soil

元素	模型	块金常数(C_0)	基台值(C_0+C)	变程/m	$C_0/(C_0+C)$	R^2	RSS
Hg	指数	0.21	0.53	1123	0.40	0.96	7.42E-04
Cd	指数	0.043	0.14	833.11	0.30	0.87	9.89E-04

由表 5 可知, 土壤重金属 Hg 和 Cd 的理论模型均为指数模型, 其决定系数均在 0.8 以上, 拟合效果较好. Hg 含量的变程距离为1 123 m, 相对于 Cd 而言偏高, 说明 Hg 含量在较大范围内存在变异性. 而半方差函数只有在研究区最大尺度的 1/2 以内(最大步长)才有意义, 故在 ArcMap 投影图上测量了采样点之间的最大距离约为 3800m, 说明两元素的变程距离是有效的. 块金常数与基台值的比[$C_0/(C_0+C)$]是随机因素产生的空间变异占总体变异的比例[28]. 由表 5 可看出 Hg 和 Cd 的块基比都在 25% ~75% 之间,两者具有中等的空间相关性,受到结构变异和随机变异两方面的影响[29], 表明 Hg 和 Cd 除受土壤母质和地形等结构性变异外, 还受到了一些人为影响的随机变异, 且两种元素均适合采用空间插值的方法进行空间预测.

2.3.2　Hg 和 Cd 的空间分布格局与源解析

以半方差理论模型的各参数为基础, 对 Hg 和 Cd 含量进行普通克里金插值, 结果如图 5. 从中可知, 土壤 Hg 和 Cd 的含量总体表现为集聚区外围大于集聚区内, 两者均随集聚区边界距离外延逐渐增加, 主要在东北-西南轴上扩散, 这与该地区主风向轴(东北-西南)一致, 说明土壤 Hg 和 Cd 含量的聚集主要受到主导风向扩散的影响, 其中 Hg 的变化趋势较为明显. 进一步考察研究区周边企业运营模式及分布位置发现, 土壤中重金属 Hg 和 Cd 含量最大处与燃煤企业位置及其气态污染物主要扩散方向相对应. Zhang 等[30]以苏南典型工业区为对象, 研究发现其周边土壤中 Hg 受大气沉降的影响呈明显的带状分布特征, 且这种特征与当地的工业布局及主导风向有关, 故推断 Hg 和 Cd 在东北方向存在高含量区域是受集聚区东北方向处存在的燃煤企业影响.

此外由于当地主导风向不明显，也使研究区受到东南及南部燃煤企业的影响，造成 Hg 含量在西南处出现高值分布区. 因土壤重金属污染受污染源和扩散路径等多因素的影响[31]，故各燃煤企业排放量和风速风向等也会影响 Hg 和 Cd 的扩散距离，进而形成 Hg 在东北和西南轴线上的中间位置即集聚区内含量较低这一分布特征，也说明了集聚区内铅蓄电池厂并未使其周围土壤遭受 Hg 和 Cd 带来的风险.

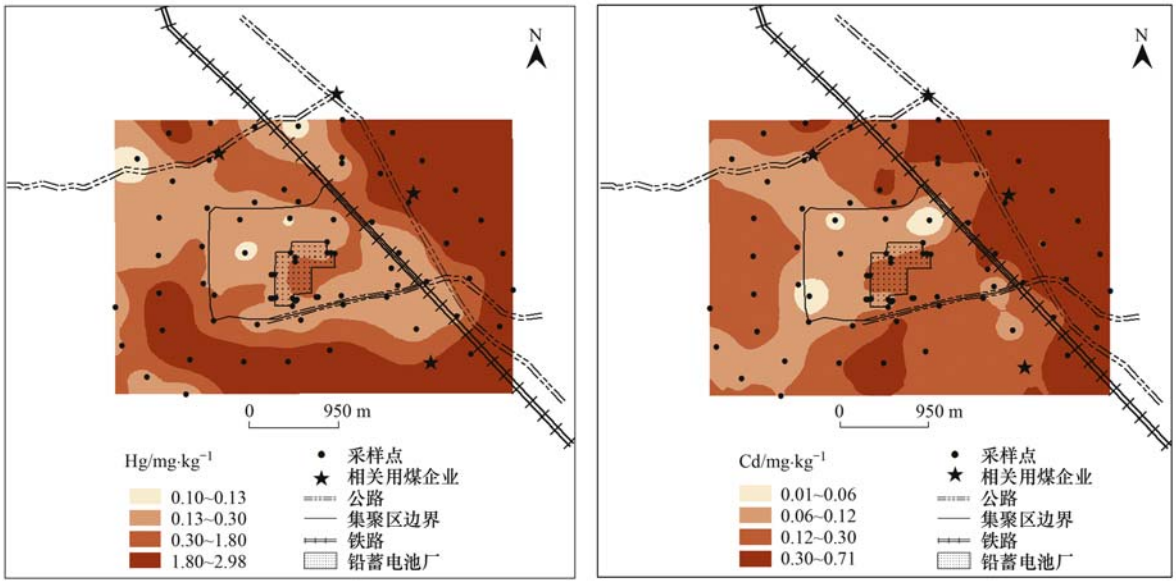

图 5 土壤重金属(Hg 和 Cd)含量的普通克里金插值

Fig. 5 Ordinary kriging interpolation of heavy metals (Hg and Cd) content in soil

为进一步确定 Hg 和 Cd 两者的物源性是否相同并推测其可能的来源，对其进行了相关性分析. 结果表明重金属 Hg 与 Cd 的皮尔森相关系数 r 为 0.522，且在 $P = 0.01$ 水平上显著相关，即两者之间呈极显著的相关关系，同时结合重金属 Hg 与 Cd 含量在空间上的分布特征可知(图 5)，Hg 与 Cd 两元素间具有极高的同源性，即两者来自同一种或理化性质相似的污染源. 有研究表明煤炭燃烧是造成 Hg 和 Cd 污染的主要来源之一[13,20]，而研究区周边能同时产生这两种元素的来源有且仅有燃煤企业，进一步说明研究区土壤中 Hg 和 Cd 含量的聚集主要是来自外围水泥厂、耐火材料厂和火电厂等燃煤企业废气中的 Hg 和 Cd 的释放. 由于重金属在土壤中具有一定的累积性，在关注新建铅蓄电池厂是否会对周边土壤产生重金属污染风险的同时，还需关注集聚区周边其他企业，特别是其周边未提升改造的燃煤企业对周边土壤带来的潜在重金属积累风险.

3 结论

(1) 所研究的 8 种重金属元素中，Hg 和 Cd 含量存在一定的积累，受人为活动影响较大，为高度空间变异，且均随集聚区距离向外延伸而增大，表现出从集聚区外围向集聚区内扩散的特征，其他 6 种元素无明显空间变异特征.

(2) 土壤重金属的污染和生态风险与 Hg 和 Cd 含量的空间分布特征一致，即在当地主风向(东北-西南)轴上随距离外延逐渐增大，Hg、Cd 在 450m 和 850m 处的生态风险贡献率分别为 46.30%、39.37% 和 38.98%、49.30%，是影响研究区土壤环境的主要元素.

(3) 研究区 Hg 和 Cd 的积累主要来自集聚区外围的燃煤企业，新建铅蓄电池集聚区运行 7a 后并未对集聚区及其周边土壤带来明显的重金属积累风险.

(4) 所研究的新建铅蓄电池集聚区在该行业重金属减排上产生了一定的成效，可为老旧蓄电池厂或集聚区的提升与改造提供较好的借鉴作用，有助于推动铅蓄电池产业的可持续发展，维持和保护区域的土壤环境质量.

参考文献：

[1] 郑立保，陈卫平，焦文涛，等. 某铅蓄电池厂土壤中铅的含量分布特征及生态风险[J]. 环境科学，2013，**34**(9)：3669-3674.
Zheng L B, Chen W P, Jiao W T, *et al*. Distribution characteristics and ecological risk of Pb in soils at a lead battery plant [J]. Environmental Science, 2013, **34** (9): 3669-3674.

[2] 孙荣基，陈志莉，盛利伟. 铅蓄电池厂遗留场地污染分析与风险评价[J]. 西南大学学报(自然科学版)，2017，**39**(8)：146-152.
Sun R J, Chen Z L, Sheng L W. Pollution analysis and risk assessment of the remaining site of a relocated lead acid battery

factory[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2017, **39**(8): 146-152.

[3] 环境保护部. 关于加强铅蓄电池及再生铅行业污染防治工作的通知[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201105/t20110519_210865.htm, 2011-05-18.

[4] Chen L G, Xu Z C, Liu M, *et al*. Lead exposure assessment from study near a lead-acid battery factory in China[J]. Science of the Total Environment, 2012, **429**: 191-198.

[5] 刘庚, 牛俊杰, 张朝, 等. 某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4712-4719.
Liu G, Niu J J, Zhang C, *et al*. Spatial distribution prediction of surface soil Pb in a battery contaminated site[J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4712-4719.

[6] 李锋, 刘思源, 李艳, 等. 工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 934-944.
Li F, Liu S Y, Li Y, *et al*. Spatiotemporal variability and source apportionment of soil heavy metals in a industrially developed city[J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 934-944.

[7] 吕占禄, 张金良, 陆少游, 等. 某区生活垃圾焚烧发电厂周边及厂区内土壤中重金属元素的污染特征及评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(5):2483-2492.
Lü Z L, Zhang J L, Lu S Y, *et al*. Pollution characteristics and evaluation of heavy metal pollution in surface soil around a municipal solid waste incineration power plant [J]. Environmental Science, 2019, **40**(5):2483-2492.

[8] Moghtaderi T, Mahmoudi S, Shakeri A, *et al*. Heavy metals contamination and human health risk assessment in soils of an industrial area, Bandar Abbas-South Central Iran[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2018, **24**(4): 1058-1073, doi: 10.1080/10807039.2017.1405723.

[9] 梁雅雅, 易筱筠, 党志, 等. 某铅锌尾矿库周边农田土壤重金属污染状况及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(1): 103-110.
Liang Y Y, Yi X J, Dang Z, *et al*. Pollution and risk assessment of heavy metals in agricultural soils around a Pb-Zn tailing pond [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(1): 103-110.

[10] Spahić M P, Sakan S, Cvetković Ž, *et al*. Assessment of contamination, environmental risk, and origin of heavy metals in soils surrounding industrial facilities in Vojvodina, Serbia[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, **190**: 208, doi: 10.1007/s10661-018-6583-9.

[11] Zhang K, Qiang C D, Liu J. Spatial distribution characteristics of heavy metals in the soil of coal chemical industrial areas[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, **18**(5): 2044-2052.

[12] 何博, 赵慧, 王铁宇, 等. 典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2869-2876.
He B, Zhao H, Wang T Y, *et al*. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soils from a typical urbanized area [J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2869-2876.

[13] 杨磊, 熊黑刚. 新疆准东煤田土壤重金属来源分析及风险评价[J]. 农业工程学报, 2018, **34**(15): 273-281.
Yang L, Xiong H G. Soil heavy metal sources analysis and risk evaluation of Zhundong coal mine in Xinjiang[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, **34**(15): 273-281.

[14] 付亚星, 常春平, 王仁德, 等. 铅蓄电池厂周围土壤重金属空间分布特征及潜在风险评价[A]. 见: 2013 北京国际环境技术研讨会论文集[C]. 北京: 中国环境科学学会, 北京科技大学, 2013. 270-276.

[15] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. (第三版). 北京: 高等教育出版社, 2004.

[16] 杜瑞英, 文典, 赵沛华, 等. 农田土壤重金属污染主要来源识别研究[J]. 农产品质量与安全, 2017, (6): 61-64.
Du R Y, Wen D, Zhao P H, *et al*. Identification of main sources of heavy metal pollution in farmland soil[J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2017, (6): 61-64.

[17] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. 2018.

[18] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.

[19] 范明毅, 杨皓, 黄先飞, 等. 典型山区燃煤型电厂周边土壤重金属形态特征及污染评价[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(8): 2425-2436.
Fan M Y, Yang H, Huang X F, *et al*. Chemical forms and risk assessment of heavy metals in soils around a typical coal-fired power plant located in the mountainous area[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(8): 2425-2436.

[20] 王金霞, 罗乐, 陈玉成, 等. 三峡库区库尾典型农用地土壤重金属污染特征及潜在风险[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(12): 2711-2717.
Wang J X, Luo L, Chen Y C, *et al*. The characteristics and potential risk of heavy metals pollution in farmland soil of an agricultural land in the Three Gorges Reservoir area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(12): 2711-2717.

[21] 李春芳, 曹见飞, 吕建树, 等. 不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5628-5638.
Li C F, Cao J F, Lü J S, *et al*. Ecological risk assessment of soil heavy metals for different types of land use and evaluation of human health[J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5628-5638.

[22] 郭彦海, 孙许超, 张士兵, 等. 上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5262-5271.
Guo Y H, Sun X C, Zhang S B, *et al*. Pollution characteristics, source analysis and potential ecological risk assessment of heavy metals in soils surrounding a municipal solid waste incineration plant in Shanghai[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5262-5271.

[23] 范允慧, 王艳青. 浙江省四大平原区土壤元素背景值特征[J]. 物探与化探, 2009, **33**(2): 132-134.
Fan Y H, Wang Y Q. Background characteristics of soil elementsin four plains of Zhejiang province[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2009, **33**(2): 132-134.

[24] Mandić-Rajčević S, Bulat Z, Matović V, *et al*. Environmental and take-home lead exposure in children living in the vicinity of a lead battery smelter in Serbia[J]. Environmental Research, 2018, **167**: 725-734.

[25] Afolayan A O. Accumulation of heavy metals from battery waste in topsoil, surface water, and garden grown maize at Omilende area, Olodo, Nigeria[J]. Global Challenges, 2018, **2**(3): 170090.

[26] 刘鹏, 胡文友, 黄标, 等. 大气沉降对土壤和作物中重金属富集的影响及其研究进展[J]. 土壤学报, 2019, **56**(5), doi: 10.11766/trxb201812130538.
Liu P, Hu W Y, Huang B, *et al*. Advancement in researches on effect of atmospheric deposition on heavy metals accumulation in

soils and crops[J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, **56**(5), doi: 10.11766/trxb201812130538.

[27] 杨之江, 陈效民, 景峰, 等. 基于 GIS 和地统计学的稻田土壤养分与重金属空间变异[J]. 应用生态学报, 2018, **29**(6): 1893-1901.
Yang Z J, Chen X M, Jing F, *et al*. Spatial variability of nutrients and heavy metals in paddy field soils based on GIS and geostatistics[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2018, **29**(6): 1893-1901.

[28] 刘硕, 吴泉源, 曹学江, 等. 龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 270-279.
Liu S, Wu Q Y, Cao X J, *et al*. Pollution assessment and spatial distribution characteristics of heavy metals in soils of coal mining area in Longkou city[J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 270-279.

[29] 郭颖, 李玉冰, 薛生国, 等. 广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3349-3357.
Guo Y, Li Y B, Xue S G, *et al*. Risk analysis of heavy metal contamination in farmland soil around a bauxite residue disposal area in Guangxi[J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3349-3357.

[30] Zhang Y X, Wang M, Huang B, *et al*. Soil mercury accumulation, spatial distribution and its source identification in an industrial area of the Yangtze Delta, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **163**: 230-237.

[31] 肖武, 隋涛, 王鑫, 等. 巢湖流域典型农田土壤重金属污染评价与地理探测分析[J]. 农业机械学报, 2018, **49**(7): 144-152.
Xiao W, Sui T, Wang X, *et al*. Assessment and geographical detection of heavy metal pollution in typical farmland soil in Chaohu lake basin[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural, 2018, **49**(7): 144-152.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2019

CONTENTS