

Investigation and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Soil around the Coal Gangue Mountain of Jiulongkou Coalmine in Fengfeng Mining Area, Handan City

Hang Zhang¹, Yundong Wu^{1*}, Xuli Guo², Weiwei Wang³, Ping Li³, Ruichang Tian¹

¹College of Life Science and Engineering, Handan University, Handan Hebei

²School of Medicine, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

³ Handan Ecological Environment Bureau, Handan Hebei

Email: *wu41831@163.com

Received: June 4th, 2019; accepted: June 19th, 2019; published: June 26th, 2019

Abstract

The soil (0 cm - 20 cm) around the coal gangue mountain of Jiulongkou Coal Mine in Fengfeng Mining Area, Handan City, Hebei Province was investigated in this paper. The Cd, Pb, Zn and Cu were analyzed by flame atomic absorption spectrometry or graphite furnace atomic absorption spectrometry. The heavy metal pollution and potential ecological risks in the soil around the coal gangue mountain were evaluated. The results showed that the contents of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr did not exceed the "Soil Environmental Quality Control Standards for Agricultural Soils (Trial)" (GB15618-2018), and the heavy metal pollution index from high to low was Cu > Cr > Zn > Cd > Pb, the total average pollution index in the survey area was 0.25. The survey of the potential ecological hazard indicated that the heavy metal pollution was a minor ecological hazard, the potential ecological hazard index of Cd was relatively high. Heavy metals are transferred, the heavy metal content in the northern and western part of the coal gangue mountain is relatively high, also the potential ecological hazard index is. The survey results provided a theoretical basis for soil pollution around the coal gangue mountain in the mining area.

Keywords

Peripheral Soil around Coal Gangue, Heavy Metal Pollution, Survey, Evaluation

峰峰矿区九龙口煤矿矸石山周边土壤重金属调查和分析

张 行¹, 吴运东^{1*}, 郭旭丽², 王炜玮³, 栗 萍³, 田瑞昌¹

*通讯作者。

¹邯郸学院生命科学与工程学院, 河北 邯郸

²河北工程大学医学院, 河北 邯郸

³邯郸市生态环境局, 河北 邯郸

Email: wu41831@163.com

收稿日期: 2019年6月4日; 录用日期: 2019年6月19日; 发布日期: 2019年6月26日

摘要

以河北省邯郸市峰峰矿区九龙口煤矿的矸石山周边土壤(0 cm~20 cm)为研究对象, 采用火焰原子吸收或石墨炉原子吸收分光光度法对土壤中重金属Cd、Pb、Zn、Cu、Cr含量进行了分析, 评估了矸石山周边土壤重金属污染程度以及潜在生态风险。结果表明: Cd、Pb、Zn、Cu、Cr含量均未超出《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)标准, 重金属污染指数由高到低依次为Cu>>Cr>Zn>Cd>Pb, 调查区域内综合污染指数总平均为0.25; 潜在生态危害调查表明调查区域重金属污染属于轻微生态危害, Cd的潜在生态危害指数相对较高; 重金属存在转移现象, 矸石山北部和西部的重金属含量相对较高, 潜在生态危害指数也相对较高。调查结果为该矿区煤矸石山周边土壤污染情况提供了理论依据。

关键词

矸石山周边土壤, 重金属污染, 调查, 评价

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

土壤是农业生产的基础, 是人类生存的基本条件。土壤重金属污染会通过植物吸收或浸出到水体通过生物饮水等方式进入生物链[1], 最终富集到一定的程度, 对生态系统造成严重的危害[2]。重金属污染还会影响人体的身体健康, 如日本发生的水俣病等[3]。已有研究表明, 我国土壤重金属污染的形势愈发严峻[4]。农作物对重金属具有一定的富集作用, 进而出现食品安全问题, 威胁到人们的身体健康[5]。

我国是全球煤炭开采量最大的国家, 2017年煤炭产量达17.47亿吨石油当量, 占全球煤炭产量的46.36% [6]。煤矸石是煤炭开采、洗选过程中产生的固体废物, 目前已存储超过45亿吨, 累计占地逾20万亩, 是我国当前累积储量最大、占地面积最广的工业固体废物[7] [8]。煤矸石多露天堆放于煤矿附近, 不仅占用了大量土地, 并且在风力、雨水淋滤等自然条件和人为因素作用下, 其中的一些重金属元素会进入周围土壤环境, 从而造成土壤质量下降, 功能破坏, 影响生态环境, 危害人体健康[9] [10]。因此, 开展煤矸石山周围农田土壤重金属污染状况的调查与评价, 了解其污染程度、分布和来源, 对评价重金属对煤矸石山周围土壤的影响具有重要意义, 是开展煤矿周边农田土壤污染治理和修复的必要基础, 有必要对其进行调查和评价。

峰峰矿区位于河北省南部, 太行山东麓, 地理坐标北纬36°20'~6°34', 东经114°3'~14°16', 西临太行山脉, 东临冀南平原, 北临洺水, 南临漳河, 峰峰矿区南北长22.2公里, 东西宽18公里, 总面积353平方公里, 是一个工农交叉、城乡交错的资源型老工矿区。主要经济作物有小麦、玉米。峰峰矿区是我

国主要煤炭开采基地之一，素有“冀南煤海”之称[11]，本文选取该矿区九龙口煤矿的矸石山周边土壤进行调查，分析污染特征，并对其潜在风险进行评价，为该区域可能的土壤重金属污染修复提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 样品的采集和预处理

供试样品采自河北邯郸峰峰矿区的九龙口煤矿矸石山，于 2018 年 3 月采集，分别采取矸石山周边以及 1 km、2 km 处的土样，采用梅花形布点法，采样深度为 0 cm~20 cm。在 10 m 范围内取 4~5 个分样，每个分样重约 1 kg~2 kg，混合后采用四分法[12]缩分至 1 kg 左右，弃去多余部分即得待测土样。共采集土壤样品 12 个。

缩分后的土壤样品置于室内自然风干，剔除石块和植物残体后取 40 g~50 g 研磨，过 60 目筛，制备出待分析样品。每份样品准备三个平行样。

2.2. 分析测试方法

样品的消解[13]：称取 0.5 g~1.0 g 已过筛的土壤样品置于 50 mL 消解管中，用水润湿后加入 10 mL 盐酸，于电热板上控制温度在 100℃加热，使样品分解，待蒸发至约剩 3 mL 左右时，取下稍冷后加入 5 mL 硝酸，5 mL 氢氟酸，3 mL 高氯酸，置于石墨消解仪上，控制温度在 250℃加热至内容物呈无色或淡黄色黏稠状。待消解管冷却后，用水冲洗消解管内壁，加入 2 mL (1 + 5) 硝酸溶液溶解残渣。将溶液转移至 50 mL 容量瓶中，冷却后定容，摇匀，备测。

本研究对土壤中 Cd、Pb、Zn、Cu 和 Cr 五种重金属含量进行分析。Cu、Zn、Cr 根据《土壤质量铜、锌的测定火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)和《土壤质量总铬的测定火焰原子吸收分光光度法》(HJ491-2009)测定，Cd、Pb 含量根据《土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997)分析采用石墨炉原子吸收分光光度法测定(北京普析 TAS-990)。所有指标均重复分析三次，取平均值。用去离子水代替试样，采用相同的步骤和试剂，制备全程序空白溶液。

3. 结果与分析

3.1. 重金属在调查区域土壤中的含量

经测定，土壤中的 Cd、Pb、Zn、Cu 和 Cr 含量见表 1。

Table 1. Statistical results of the five heavy metal elements

表 1. 五种重金属元素含量统计结果

样品	东部			西部			南部			北部		
	0	1 km	2 km									
Cd (mg/L)	0.086	0.052	0.044	0.259	0.120	0.081	0.060	0.051	0.016	0.156	0.093	0.078
Pb (mg/L)	7.93	18.76	18.45	4.60	98.91	2.18	19.45	2.58	10.95	34.96	4.11	5.01
Zn (mg/L)	36.84	45.39	51.18	58.73	60.25	54.60	32.16	35.18	35.92	75.95	42.26	41.05
Cu (mg/L)	45.76	48.41	50.66	74.45	67.13	53.47	42.10	29.67	33.33	73.37	54.84	58.33
Cr (mg/L)	38.63	67.83	55.73	57.66	61.46	60.12	36.96	48.89	57.32	68.93	52.49	46.96

由表 1 可见，Cd 在矸石山西部浓度最高，北部占第二位，西部、东部的 Cd 含量相对较低。随着与矸石山距离的增加 Cd 含量逐渐下降。在矸石山南北方向上随着距离的增大，Pb 含量降低，但东西方向

随着距离的增加, Pb 含量增高, 其西部方向增加情况尤为显著, 在矸石山西部 1 km 处的含量是西侧 0 km 处的 21.50 倍, 是 2 km 处的 45.37 倍。矸石山东西部和北部 Zn 含量较高, 其中东部随着距离的增加, Zn 含量升高, 北部则随着距离的增加, Zn 含量减少。西部和南部 Zn 含量随距离的增加含量未有显著变化。矸石山西部和北部的 Cu 含量较高, 东部次之, 南部最少。其中西侧方向和南北方向的随着距离的增加, Cu 含量减少, 东部 Cu 含量则随距离的增加而增高。矸石山西部、北部的 Cr 含量较高, 除北部外, 其他三个方向的 Cr 含量均随着距离的增加有升高的现象。

由以上五种重金属在地理空间上的分布结果可见, 重金属存在迁移现象, 本次调查结果与党志[14]的研究结果类似, 引起这种现象的原因可能是煤矸石中的重金属在风化作用下会向环境迁移, 但煤矸石中多含粘土矿物, 风化后细颗粒粘土矿物会吸附部分重金属, 致使仅少量的重金属向周围土壤和水体迁移。

3.2. 重金属在调查区域土壤中的分布情况分析

调查区域土壤的 pH 均高于 7.5, 根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)规定, 按照农用地土壤污染筛选值, 执行 pH > 7.5 标准。利用 SPSS 19.0 进行统计分析, 调查区域的土壤重金属含量统计见表 2。

Table 2. Statistics characteristics of heavy metal content at the survey site
表 2. 调查点土壤中重金属含量统计表

监测指标	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr
平均值(mg/kg)	0.09	18.99	47.46	52.63	54.42
标准差	0.06	26.98	13.04	14.25	10.17
变异系数	0.71	1.42	0.27	0.27	0.19
标准值(mg/kg)	0.6	170	300	100	250
超标数	0	0	0	0	0
超标率%	0	0	0	0	0

*注: pH > 7.5。

由表 2 结果可见, 12 个监测点中, Cd、Pb、Zn、Cu、Cr 含量均未超出《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018) pH > 7.5 标准。土壤污染风险低, 对当地的生态系统影响较小。各重金属的变异系数在 19%~142%之间。其中 Pb 的变异系数最高, 为 142%, 其次是 Cd 为 71%, Zn 和 Cu 均为 27%, 较低的是 Cr 为 19%。这说明在调查区域内, 矸石山对土壤中的 Pb 含量的贡献最大。

4. 重金属污染评价

4.1. 单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法

单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法是国内通用的重金属污染评价的方法[15], 是国内评价土壤、水、大气和河流沉积物重金属污染的常用方法。

单因子污染指数的计算公式为:

$$P_i = C_i / S_i$$

式中, C_i 为 i 点某种重金属的实测浓度值, S_i 为该重金属在《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)中的 pH > 7.5 情况下的农用地土壤污染筛选值。

内梅罗综合污染指数的计算公式为:

$$P_N = \sqrt{\frac{(\bar{P})^2 + P_{i\max}^2}{2}}$$

式中, $P_{i\max}$ 为 i 采样点重金属污染物单项污染指数中的最大值; $\bar{P} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i$ 为单因子指数平均值。

单因子污染指数和内梅罗综合污染指数的统计结果如表 3 所示。

Table 3. Statistical results of soil heavy metal pollution index at each test point

表 3. 各监测点土壤重金属污染指数的统计结果

样品	东部			西部			南部			北部			平均值
	0	1 km	2 km										
Cd (mg/L)	0.14	0.09	0.07	0.43	0.20	0.14	0.10	0.09	0.03	0.26	0.16	0.13	0.15
Pb (mg/L)	0.05	0.11	0.11	0.03	0.58	0.01	0.11	0.02	0.06	0.21	0.02	0.03	0.11
Zn (mg/L)	0.12	0.15	0.17	0.20	0.20	0.18	0.11	0.12	0.12	0.25	0.14	0.14	0.16
Cu (mg/L)	0.46	0.48	0.51	0.74	0.67	0.53	0.42	0.30	0.33	0.73	0.55	0.58	0.53
Cr (mg/L)	0.15	0.27	0.22	0.23	0.25	0.24	0.15	0.20	0.23	0.28	0.21	0.19	0.22
P_N 值	0.37	0.41	0.42	0.81	0.33	0.39	0.37	0.35	0.36	0.47	0.39	0.23	0.25

由结果见, 监测区域内土壤中所有重金属元素的单因子污染指数均 <1 , 未出现污染, 重金属污染单项平均污染指数由高到低依次为 $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$ 。在调查区域内内梅罗综合污染指数小于 0.7 的占 91.67%。内梅罗综合污染指数在监测区域内的分布没有规律性。

4.2. 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数法是由瑞典科学家 Hakanson 提出, 它是按照重金属特性及其在环境中的一些行为的特点, 从沉积学的角度对土壤或沉积物中的重金属进行评价[16]。其计算公式为:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_a^i / C_n^i$$

$$RI = \sum E_r^i$$

式中, T_r^i 为采样点某一重金属毒性响应系数 [$\text{Zn} = 1 < \text{Cr} = 2 < \text{Cu} = \text{Pb} = 5 < \text{Cd} = 30$] (按照 Hakanson 拟定的标准化毒性响应系数获得), C_a^i 代表某元素的测量值, C_n^i 为参比值, E_r^i 为单个元素潜在生态风险指数, RI 为采样点某地区各种重金属的潜在生态风险指数。潜在生态危害系数与污染程度的关系如表 4 所示。

Table 4. The relationship between potential ecological damage coefficient and pollution degree

表 4. 在生态危害系数与污染程度的关系

E_r^i 范围	污染程度	RI 范围	污染程度
$E_r^i < 40$	轻微生态危害	$RI < 150$	轻微生态危害
$40 \leq E_r^i < 80$	中度生态危害	$150 \leq RI < 300$	中度生态危害
$80 \leq E_r^i < 160$	强生态危害	$300 \leq RI < 600$	强生态危害
$160 \leq E_r^i < 320$	很强生态危害	$RI \geq 600$	很强生态危害
$E_r^i \geq 320$	极强生态危害		

由潜在生态危害系数与污染程度的关系公式计算得各重金属元素潜在生态危害指数，数据见表 5。

Table 5. Ecological hazard index of five heavy metal elements around coal waste mountain
表 5. 矸石山周边五种重金属元素潜在生态危害指数

	东部			西部			南部			北部		
	0	1 km	2 km	0	1 km	2 km	0	1 km	2 km	0	1 km	2 km
Cd	4.30	2.60	2.20	12.95	6.00	4.05	3.00	2.55	0.80	7.80	4.65	3.90
Pb	0.23	0.55	0.54	0.14	2.91	0.06	0.57	0.08	0.32	1.03	0.12	0.15
Cu	0.12	0.15	0.17	0.20	0.20	0.18	0.11	0.12	0.12	0.25	0.14	0.14
Zn	2.29	2.42	2.53	3.72	3.36	2.67	2.11	1.48	1.67	3.67	2.74	2.92
Cr	0.31	0.54	0.45	0.46	0.49	0.48	0.30	0.39	0.46	0.55	0.42	0.38
RI 值	7.25	6.27	5.89	17.46	12.96	7.45	6.08	4.62	3.37	13.30	8.07	7.48

通过表中结果可以看出：所有监测点的 $E_r^i < 40$ 、 $RI < 150$ ，属于轻微生态危害，潜在生态危害指数由高到低依次为 $Cd > Zn > Pb > Cr > Cu$ ，西部和北部的潜在生态危害相对较高，东部和南部的潜在生态危害较低；单一元素的潜在生态危害中 Cd 元素相对较高，而其它四种元素均处于较低水平，Cd 的潜在生态风险系数相对较高与其毒性响应系数高有一定关系。此外，随着与矸石山距离的增加，重金属潜在生态危害呈现出下降的趋势。

5. 结论

1) 采用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)进行系统评价，重金属污染指数由高到低依次为 $Cu > Cr > Zn > Cd > Pb$ ，调查区域内综合污染指数总平均为 0.25，土壤污染等级总体为清洁。

2) 潜在生态危害调查表明，调查区域重金属污染属于轻微生态危害，Cd 的潜在生态危害指数相对较高，说明 Cd 为主要生态危害因子，应当关注 Cd 的影响并制定相应的防范措施以避免其带来更大的风险。

3) 随着与矸石山距离增加，Cd、Cu 含量降低，重金属存在转移现象，北部和西部的重金属含量相对较高，潜在生态危害指数也相对较高。

参考文献

- [1] Zheng, N., Liu, J., Wang, Q., et al. (2011) Mercury Contamination Due to Zinc Smelting and Chlor-Alkali Production in NE China. *Applied Geochemistry*, **26**, 188-193. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.018>
- [2] Olawoyin, R., Oyewole, S.A. and Grayson, R.L. (2012) Potential Risk Effect from Elevated Levels of Soil Heavy Metals on Human Health in the Niger Delta. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **85**, 120-130. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.08.004>
- [3] Sakamoto, M., Itai, T. and Murata, K. (2017) Effects of Prenatal Methylmercury Exposure: From Minamata Disease to Environmental Health Studies. *Nihonseigaku Zasshi Japanese Journal of Hygiene*, **72**, 140-148. <https://doi.org/10.1265/jjh.72.140>
- [4] 周建军, 周桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3): 315-320.
- [5] 唐翔宇, 朱永官. 土壤中重金属对人体生物有效性的体外试验评估[J]. 环境与健康杂志, 2004, 21(3): 183-185.
- [6] 李春梅. BP 世界能源展望(2018 年版)发布[J]. 中国能源, 2018, 40(4): 47.
- [7] 刘萍, 晏飞. 煤矸石对环境的危害及其综合治理[J]. 中国矿业, 2008, 17(8): 49-51.

- [8] 郭彦霞, 张圆圆, 程芳琴. 煤矸石综合利用的产业化及其展望[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2443-2453.
- [9] Zhang, N., Sun, H., Liu, X., *et al.* (2009) Early-Age Characteristics of Red Mud-Coal Gangue Cementitious Material. *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 927-932. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.086>
- [10] Jiang, X., Lu, W.X., Zhao, H.Q., *et al.* (2014) Potential Ecological Risk Assessment and Prediction of Soil Heavy-Metal Pollution around Coal Gangue Dump. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, **14**, 1977-2010. <https://doi.org/10.5194/nhess-14-1599-2014>
- [11] 李宏, 郭粤莲, 李连娟. 峰峰矿区煤矸石淋滤与水环境污染分析[J]. 中国煤炭地质, 2011, 23(1): 40-42.
- [12] 刘佳凤, 田娜娜, 赵玉杰, 等. 基于 Cubist 多元混合回归的稻米富集 Cd 模型构建研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1059-1065.
- [13] 田瑜, 李杰, 宋献光, 等. 土壤中重金属测定前处理方法的对比研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(4): 123-126.
- [14] 党志. 煤矸石-水相互作用的溶解动力学及其环境地球化学效应研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16(4): 259-261.
- [15] Zhong, L., Liu, L. and Yang, J. (2012) Characterization of Heavy Metal Pollution in the Paddy Soils of Xiangyin County, Dongting Lake Drainage Basin, Central South China. *Environmental Earth Sciences*, **67**, 2261-2268. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1671-6>
- [16] 徐争启, 倪师军, 虞先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 112-115.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5507, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: hjas@hanspub.org