

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-43592

## 黄河流域某铜冶炼场地重金属污染评价及源解析

施烈焰<sup>1,2</sup>, 马振波<sup>3</sup>, 张得恩<sup>3</sup>, 薛生国<sup>4</sup>,  
何新生<sup>1,2</sup>, 霍 垚<sup>1,2</sup>, 王国豪<sup>1,2</sup>, 易 军<sup>1,2</sup>

1. 河南省生态环境科学研究院, 郑州 450004;
2. 河南省生态环境损害鉴定评估与修复工程技术研究中心, 郑州 450004;
3. 河南省地质研究院, 郑州 450016;
4. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 选取黄河流域某铜冶炼厂场地为研究对象, 测定了土壤 As、Cd、Cr(VI)、Cu、Pb、Hg、Ni、Zn 含量, 利用反距离插值法分析了重金属空间分布特征, 通过污染指数法、地质累积指数法、潜在生态危害指数法评价了重金属污染程度和生态风险水平, 运用皮尔逊相关系数、主成分分析、聚类分析方法解析重金属来源。结果表明, 研究区土壤重金属含量较高, 且离散程度、空间分异大; 土壤重金属含量表层高于深层, 垂向上呈下降趋势, 污染主要集中在 2 m 以内; 8 种重金属都存在地质累积, Cd、Hg 累积明显; 土壤生态风险处于超高水平, Cd、Hg 贡献率高; As、Cd、Hg、Pb、Cu 和 Zn 主要来源于冶炼活动, Ni 主要来源于自然源, Cr(VI)来源于自然源和冶炼活动。

**关键词:** 铜冶炼场地; 重金属污染; 生态风险; 源解析

中图分类号: X53

文献标志码: A

黄河是中华民族的“母亲河”, 黄河流域是我国重要的生态屏障和经济地带<sup>[1]</sup>。黄河流域同时也是我国矿产资源富集区和重要的有色冶炼集中区, 有色金属冶炼行业对区域经济做出了重要贡献, 但也对生态环境造成了污染<sup>[2]</sup>。相关研究表明, 有色金属冶炼过程中的矿石运输、原料破碎、熔炼等工艺环节产生的废气、废水和废渣中含有大量重金属<sup>[3-4]</sup>, 可通过废气沉降、污水下渗、废渣渗滤等途径对场地土壤造成污染<sup>[5]</sup>。重金属是一类毒性强、难降解、易累积的元素, 土壤中重金属可通过经口摄入、皮肤接触、颗粒物

**基金项目:** 国家重点研发计划项目 (2019YFC1803605); 河南省软科学研究计划项目 (222400410506)

**通信作者:** 马振波, 高级工程师, 博士; 电话: 13523030590; E-mail: 95625739@qq.com

吸入等暴露途径危害人体健康,也会影响土壤生态、破坏土壤生物生境<sup>[6]</sup>。研究黄河流域有色冶炼场地污染状况及分布特征,对于管控黄河流域重金属污染风险具有重要的现实意义。

有色金属冶炼场地土壤污染问题深受国内外学者的广泛关注。Jiang 等<sup>[7]</sup>通过文献研究发现有色金属冶炼厂周边土壤 Cd、Cu、Pb、Zn 等重金属平均浓度显著超过了相应的土壤背景值; Fry 等<sup>[8]</sup>研究发现纳米比亚某铜冶炼厂土壤受到 As、Cu、Pb 污染,建筑物表面擦拭物对人体健康构成风险;张雨菲等<sup>[9]</sup>研究发现华中某铅冶炼场地土壤重金属含量高,污染主要集中在场地 20~300 cm 范围内;曾晓娜等<sup>[10]</sup>研究发现南方典型有色金属冶炼企业集中区土壤重金属污染程度为重度,污染因子为 Cd、Pb、As、Zn,集中在生产区和废水处理区;Cai 等<sup>[11]</sup>研究发现铜冶炼厂周围土壤受到 Cd、Cu、Pb、As 严重污染,且蔬菜、稻米和鱼肉也受到了不同程度的污染;王洋洋等<sup>[12]</sup>对河南某铅锌冶炼厂周边农田土壤的重金属污染分布及风险进行了研究,结果表明冶炼厂附近为 Pb 和 Cd 的重度污染区,其次为 Cu 和 Zn 污染。以往的研究多集中在铅锌冶炼场地及周边农田土壤污染特征方面,较少开展场地土壤垂向空间分布研究,且关于铜冶炼场地相关研究罕见报道。

本研究选取黄河流域某典型铜冶炼场地为研究对象,分析场地内土壤重金属含量空间分布特征,通过单因子污染指数法、内梅罗综合指数法和生态风险指数法评价土壤污染状况和潜在生态风险,通过相关性分析、主成分分析、聚类分析等多元统计方法探讨重金属污染的主要来源,以期为黄河流域土壤污染防治和风险管控提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区为黄河流域某铜冶炼场地,属暖温带大陆性季风气候,全年主导风向为东风、次主导风向为东北风,年均气温约 14 °C,年均降水量约 600 mm。该场地占地面积 12000 m<sup>2</sup>,以冶炼废渣、低品位冰铜、铜矿、石灰石、焦炭等为原料,采用鼓风炉还原法生产冰铜。厂房始建于 2005 年,目前已停产,生产车间和生产设施均拆除。当地拟将该地块规划为工业用地,属于《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600-2018)第二类用地。

### 1.2 样品采集

依据《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ 25.1-2019)和《建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》(HJ 25.2-2019),采集场地内土壤样品 136 个,场地外对照点土壤样品 6 个。按照场地生产功能布局,采用分区布点、专业判断相结合的方法布设 31 个采样点位,原料库、鼓风炉、吹炼炉、危

废间等重点区域按 20 m×20 m 网格系统布点, 办公区、生活区按 40 m×40 m 网格布点, 采用直推式液压钻机分层取样, 每个点位均钻进直至基岩, 最大取样深度 5.6 m, 在 0-0.5 m、0.5-1.0 m 各取 1 个样, 1.0 m 以下每间隔 1 m 至少取 1 个样, 并根据土层岩性变化、重金属快速检测数据等增加样品。在场地 300 m 外受冶炼厂影响较小的山坡处 (高程大于场地 200 m、不在主导风向向下风向) 放射状布设 6 个土壤表层对照点, 清除土壤表层的植物残骸、根系和石块等杂物, 采集 0 - 50 cm 表层土壤。采集的土壤样品密封储存于棕色玻璃瓶中, 及时放入样品冷藏箱, 4 ℃ 以下避光保存, 3 日内送达实验室分析测试。场地内各取样点位置见图 1。

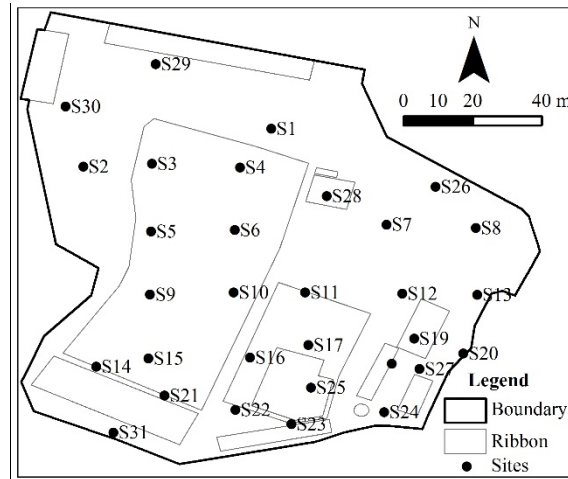


图 1 取样点位置分布图

Fig. 1 Location of sampling sites

### 1.3 样品制备与分析测试

将土壤样品置于阴凉通风处自然风干, 去除杂物, 初步研磨后过 0.25 mm 孔径尼龙筛, 再用玛瑙球研磨至过 0.15 mm 孔径尼龙筛, 混匀后备用。土壤重金属含量按照《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 36600-2018) 推荐方法测定, 其中 Hg、As 采用原子荧光法测定, Pb、Cd 采用石墨炉原子吸收分光光度法测定, Ni、Cu、Zn 采用火焰原子吸收分光光度法测定, Cr(VI) 采用碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法测定。

### 1.4 评价方法

#### 1.4.1 地质累积指数法

德国科学家 Muller 于 1969 年提出了地质累积指数法 ( $I_{geo}$ ), 用来评价河流、湖泊等沉积物的重金属污染<sup>[13]</sup>, 该方法同时考虑了自然母质作用和人为活动的影响, 已被学者广泛应用于评价场地土壤的重金属污染<sup>[14]</sup>。计算方法如下:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (1.5 \times B_i)] \quad (1)$$

式中： $C_i$  为土壤样品中重金属元素  $i$  含量实测值， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ； $B_i$  为重金属  $i$  的地球化学背景值，选用场地周边土壤对照点含量， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；1.5 为修正系数。该方法将重金属污染程度评为 7 级： $\leq 0$ ，0 级，未污染； $0\sim 1$ ，1 级，未污染至中度污染； $1\sim 2$ ，2 级，中度污染； $2\sim 3$ ，3 级，中度至重度污染； $3\sim 4$ ，4 级，重度污染； $4\sim 5$ ，5 级，重度至极度污染； $>5$ ，6 级，极度污染。

#### 1.4.2 污染指数法

单因子污染指数法是评价单项重金属污染程度的最常用方法，但难以表达所有污染物的整体污染水平<sup>[6]</sup>，计算公式为：

$$PI=C_i/S_i \quad (2)$$

内梅罗综合指数法综合考虑了各重金属元素的污染程度，同时凸显了污染程度最重污染物的贡献<sup>[15]</sup>，计算公式为：

$$NPI = \sqrt{(PI_{max}^2 + PI_{ave}^2) / 2} \quad (3)$$

式中： $PI$  为土壤中重金属  $i$  的污染指数； $C_i$  含义同式 1； $S_i$  为重金属  $i$  的评价标准， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，选用《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）第二类用地筛选值； $NPI$  为取样点的内梅罗综合指数； $PI_{max}$  为取样点中各重金属单因子污染指数的最大值； $PI_{ave}$  为取样点各重金属单因子污染指数的平均值。单因子污染指数污染程度分级为： $PI\leq 1$ ，无污染； $1<PI\leq 2$ ，轻度污染； $2<PI\leq 3$ ，中度污染； $PI>3$ ，重度污染。内梅罗综合指数评价标准为<sup>[16]</sup>： $NPI\leq 0.7$ ，清洁； $0.7<NPI\leq 1.0$ ，尚清洁； $1.0<NPI\leq 2.0$ ，轻度污染； $2.0<NPI\leq 3.0$ ，中度污染； $NPI>3.0$ ，重度污染。

#### 1.4.3 潜在生态危害指数法

采用瑞典科学家 Hakanson<sup>[17]</sup>提出的生态风险指数评价土壤重金属引起的潜在生态风险<sup>[18]</sup>，该方法综合考虑了重金属的生态毒性、含量以及环境敏感性等因素，较全面地反映了重金属对生态环境的潜在影响<sup>[19]</sup>。

单一生态风险指数计算公式为：

$$E_i=T_i \times (C_i/B_i) \quad (4)$$

综合生态风险指数计算公式为：

$$RI=\sum E_i \quad (5)$$

式中:  $T_i$  为重金属  $i$  的生态毒性因子, As、Cd、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的生态毒性因子分别为 10、30、5、40、5、5、1<sup>[20-21]</sup>,  $C_i$ 、 $B_i$  含义同式 2。单一生态风险指数分为 5 个等级<sup>[22]</sup>:  $E_i < 40$ , 低风险;  $40 \leq E_i < 80$ , 中度风险;  $80 \leq E_i < 160$ , 较高风险;  $160 \leq E_i < 320$ , 高风险;  $E_i \geq 320$ , 超高风险。综合生态风险指数分为 4 个级别:  $RI < 65$ , 低风险;  $65 \leq RI < 130$ , 中度风险;  $130 \leq RI < 260$ , 较高风险;  $RI \geq 260$ , 超高风险。

#### 1.4.4 数据处理与分析

利用 SPSS 20.0 软件开展土壤重金属含量、地质累积指数、污染指数、生态风险指数统计分析, 以及相关分析、主成分分析和聚类分析; 利用 ArcGIS 10.6 软件绘制土壤重金属含量空间分布图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤重金属含量统计分析

研究区土壤中 As、Cd、Cr(VI)、Cu、Pb、Hg、Ni、Zn 平均含量分别为 504.0、23.45、0.40、689、1262、1.05、33.6、1287  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (表 1)。研究场地土壤中 As、Cd、Cu、Pb、Hg、Ni、Zn 平均含量分别超过河南省土壤元素背景值<sup>[23]</sup>的 43.2、315.9、33.4、63.4、29.9、0.9、19.6 倍, As、Cd、Cr(VI)、Cu、Pb、Hg、Ni、Zn 平均含量分别超过场地周边对照点含量的 37.7、74.6、0.2、23.6、47.4、34.0、0.1、16.6 倍。表明场地内土壤 As、Cd、Cu、Pb、Hg、Zn 含量受冶炼活动影响较大, Cr(VI)、Ni 含量受影响程度较小, 这与胡宁静<sup>[24]</sup>等、彭驰等<sup>[25]</sup>关于铜矿冶炼厂周边土壤主要污染物为 Cu、Zn、As、Cd、Pb 的结论基本一致。

研究区土壤重金属含量变异系数 (Coefficient of Variation, CV) 大小依次为 Pb、As、Cu、Zn、Hg、Cd、Cr(VI)、Ni, 均大于 0.36, 按照 Wilding 关于变异系数分级评价依据<sup>[26]</sup>, 属于高度变异。8 种重金属含量偏态均大于 1, 说明呈现高度正偏态分布。除 Cr(VI)外, 其他重金属含量峰度均大于 3, 说明总体呈现尖峰态分布, 具有较多的极值出现。研究区土壤重金属离散程度显著、含量空间分异大, 存在较多外界影响产生的特异值<sup>[27]</sup>。

表 1 研究区土壤重金属含量描述性统计

Table 1 Descriptive statistics of heavy metal contents in soils in the study area

Heavy metal	Minimum / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Maximum / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Mean / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Median / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Stdev / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	CV	Skewness	Kurtosis	Background value <sup>1)/</sup> $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Control value <sup>2)/</sup> $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Standard values <sup>3)/</sup> $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
As	2.8	15700	504.0	13.2	1943.7	3.86	5.4	33.0	11.4	13.0	60
Cd	0.04	421.00	23.45	0.24	65.05	2.77	3.8	16.0	0.074	0.31	65
Cr(VI)	0.25	1.30	0.40	0.25	0.26	0.66	1.7	2.2	/	0.33	5.7

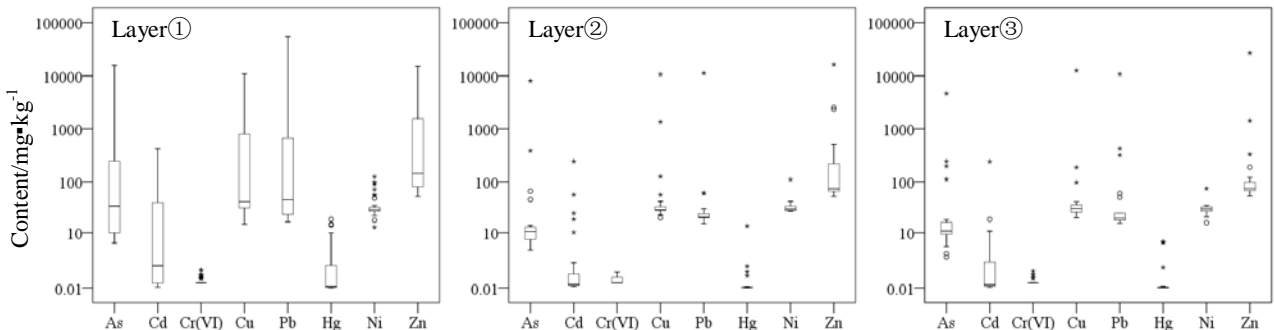
Cu	15.0	12500	689	32.5	2169.4	3.15	4.1	16.6	20	28.0	18000
Pb	15.1	55300	1262	22.3	5409.7	4.29	7.9	74.9	19.6	26.1	800
Hg	0.01	18.80	1.05	0.04	2.99	2.84	4.0	16.9	0.034	0.03	38
Ni	13.0	124.0	33.6	30.0	15.8	0.47	3.8	15.5	17.4	30.0	900
Zn	51.0	26600	1287	80	3767.3	2.93	4.1	19.3	62.5	73.0	10000 <sup>4)</sup>

1) Background values of A level soil elements in Henan province; 2) Average values of comparison points around the site; 3) Screening values for industrial land in GB 36600; 4) Screening value for industrial land in Beijing.

## 2.2 重金属含量空间分布特征

为探讨重金属空间分布特征,本研究将场地土壤垂向上概化为5层,分别为:①层 0-0.5 m, ②层 0.5-1.0 m, ③层 1.0-2.0 m, ④层 2.0-3.0 m, ⑤层 3.0-6.0 m。由于场地土壤重金属含量非正态分布、变异系数大、极值多,因此将重金属含量作常用对数处理后绘制箱线图(图2)。从各层重金属含量平均值和中位值来看,As、Cd、Cu、Pb、Hg、Zn在①层含量显著高于下层含量,且垂向上总体呈现下降趋势。Cr(VI)含量在垂向上未呈现明显变化,可能与其在土壤中迁移性较强,容易通过淋滤作用迁移至下层土壤有关<sup>[28]</sup>。Ni含量在垂向上差异不大,各层含量均接近背景值和对照点含量。

从变异情况来看,As、Cd、Cr(VI)含量在土壤各层均属高度变异、含量变化情况非常显著,这可能与Cd在冶炼废渣中可交换态和碳酸盐态含量占比较大、环境活性较高<sup>[29]</sup>,As在硫化砷渣中以酸可溶态和可氧化态赋存、浸出毒性高、环境活性强<sup>[30]</sup>,以及Cr(VI)在土壤中垂向迁移性强<sup>[31]</sup>有关。Cu、Pb、Zn含量在①②③层高度变异、含量变化情况非常显著,但是在④⑤层变异程度低、含量略高于对照点含量,可能与④层的黏土层阻碍重金属迁移有关。Hg在①②③④层呈现高度变异,这是由于Hg背景含量偏低,外界源输入较容易引起含量变动。Ni在各层变异系数低,受外界影响较小。



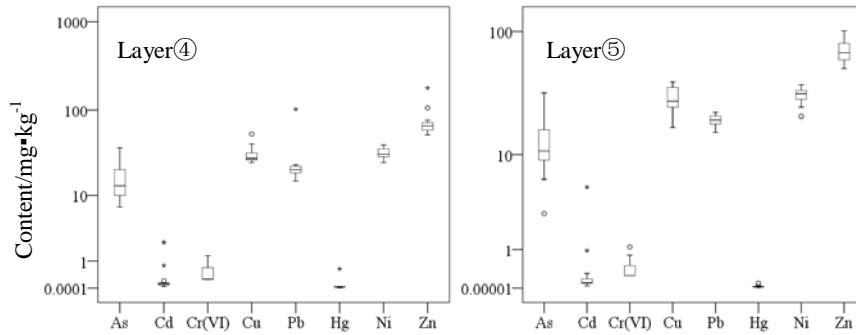
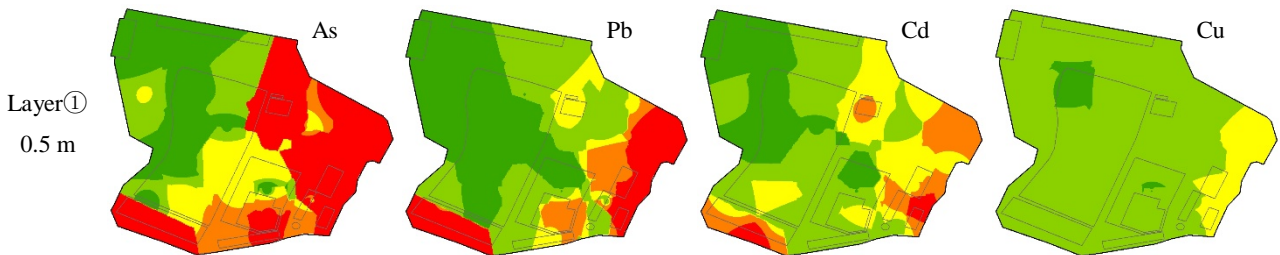


图 2 研究区不同深度土壤重金属含量箱型图

Fig. 2 Boxplot of soil heavy metal content at different depths in the study area

反距离插值法以插值点与样本之间的距离为权重加权平均, 离插值点越近的样本点权重越大<sup>[32]</sup>, 该方法能够最大程度保留元素含量的极值信息, 插值结果较详尽, 在元素含量不满足正态分布、变异系数大的场地上得到较多应用<sup>[33]</sup>。研究区土壤 As、Pb、Cd、Cu 存在超过 GB36600 标准第一类用地筛选值的情形, 采用反距离插值法分析这 4 种重金属土壤含量的空间分布特征。参考可文舜<sup>[34]</sup>等研究方法, 依据土壤对照点含量及土壤环境质量标准, 将土壤重金属含量分为 5 个级别并如图 3 显示: 相对低, 低于对照点含量, 深绿色; 低, 介于对照点含量与一类用地筛选值, 绿色; 中, 介于一类用地筛选值与二类用地筛选值, 黄色; 高, 介于二类用地筛选值与管制值, 橙色; 极高, 高于二类用地管制值, 红色。研究区土壤 As、Pb 和 Cd 污染较重且分布广泛, 在①②③层均有极高级别含量分布, As、Pb、Cd 的总污染面积分别达到场地面积的 70%、58%、40%。As、Cd、Pb 含量较高区域分布在冶炼区、鼓风机、吹炼炉、降尘室、循环水池、危废暂存间等区域, 含量最高点出现在循环水池、降尘室附近, 办公区、生活区基本未受到污染, 这与生产功能布局 and 产排污特征密切相关<sup>[10-11]</sup>, 这些区域在原料运输、装卸、配料、冶炼等环节存在原料和废渣的泄漏风险, 废渣和废水中的重金属通过直接排放、雨水冲刷和土壤下渗等方式进入土壤环境, 造成局部重金属含量过高。从垂向分布来看, As、Pb、Cd、Cu 污染主要集中在 2 m 深度以内。但 As 在④⑤层仍达到中等污染级别, 最大污染深度达到 6 m, 这与 As 在土壤中垂向的迁移性较强<sup>[31]</sup>有关。



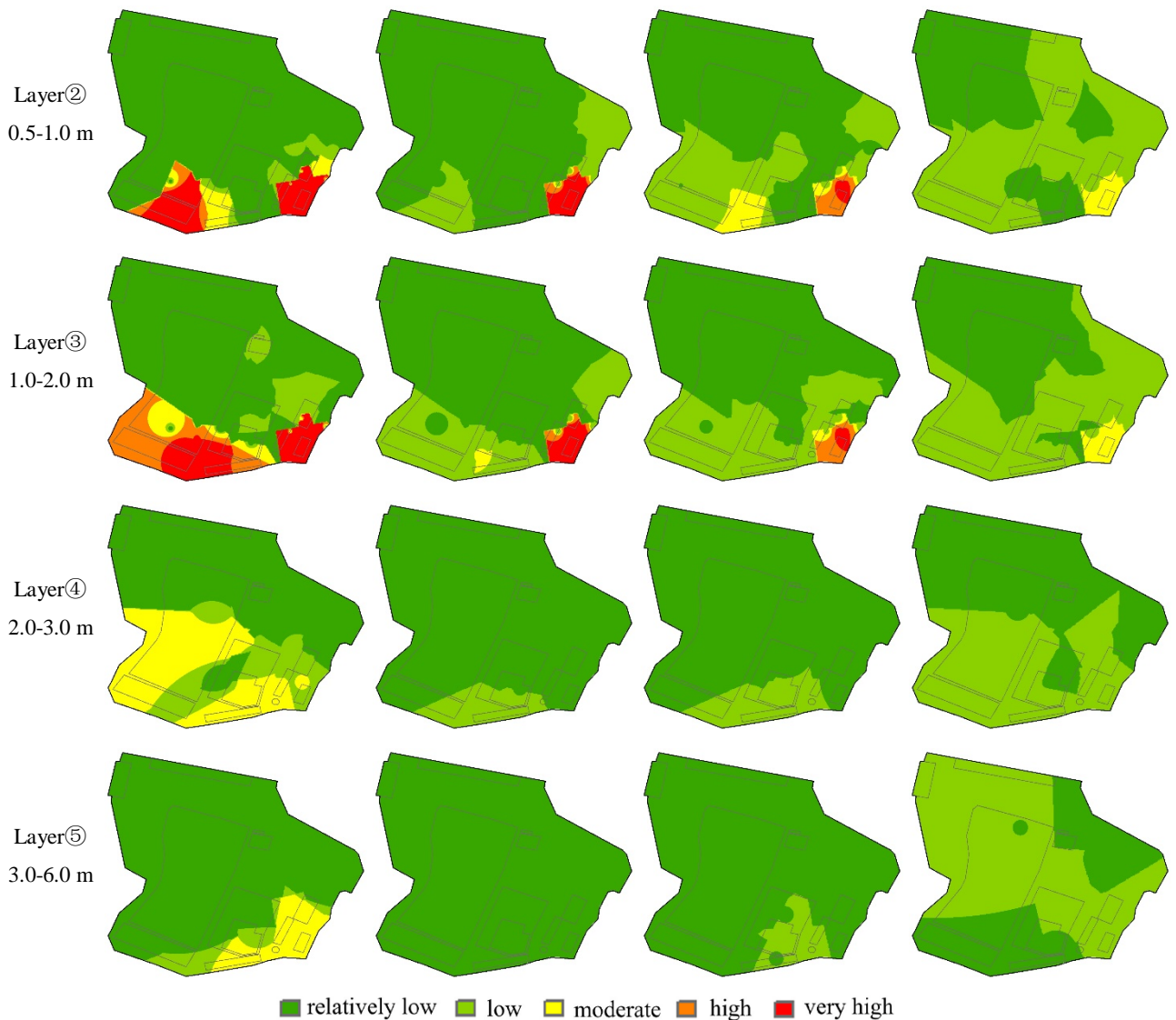


图3 研究区土壤重金属含量空间分布图

Fig. 3 Spatial distribution of arsenic, lead, cadmium, and copper in soils in the study area

### 2.3 重金属污染评价

应用地质累积指数法计算研究区土壤中8种重金属的地质累积指数,结果见表2和图4(a)。研究区土壤8种重金属均存在轻度以上污染等级,占比大小依次为Cd>Hg>As>Zn>Cr(VI)>Pb>Cu>Ni,说明受冶炼活动等外源输入影响较大,各种重金属都存在不同程度的地质累积,以Cd、Hg累积现象最为明显。Cd、Hg总体污染程度相当,且重度污染以上占比大,分别达到28.68%、23.53%,其中极度污染分别占比19.12%、15.44%。Zn、Cu、As、Pb总体污染程度相当,重度污染以上占比16.18%~17.65%,其中极度污染占比8.82%~11.76%。Cr(VI)、Ni污染程度较轻,仅存在部分中轻度污染,占比分别为29.41%、7.35%。他维媛等<sup>[35]</sup>研究了关闭锌冶炼企业场地重金属地质累积指数,结果表明Cd、Hg属于极严重程度污染,Zn、Cu、As、Pb属于轻度—中等程度污染,Ni基本无污染,这与本研究结论基本一致。

表 2 土壤重金属污染评价结果统计

Table 2 Statistics of soil heavy metal pollution evaluation results

Method	Risk level	As	Cd	Cr(VI)	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
$I_{geo}$	Non-pollution	63.97%	58.09%	70.59%	72.79%	71.32%	59.56%	92.65%	67.65%
	Slight pollution	11.03%	5.88%	23.53%	5.88%	8.09%	13.24%	4.41%	7.35%
	Medium pollution	3.68%	5.15%	5.88%	2.94%	2.21%	3.68%	2.94%	5.88%
	Medium-heavy pollution	5.15%	2.21%	0%	2.21%	2.21%	0.00%	0%	1.47%
	Heavy pollution	4.41%	4.41%	0%	2.21%	3.68%	4.41%	0%	5.88%
	Heavy-severe pollution	1.47%	5.15%	0%	2.21%	2.21%	3.68%	0%	2.94%
	Severe pollution	10.29%	19.12%	0%	11.76%	10.29%	15.44%	0%	8.82%
$PI$	Non-pollution	76.47%	89.71%	100%	100%	88.24%	100%	100%	94.85%
	Slight pollution	5.88%	2.94%	0%	0%	1.47%	0%	0%	4.41%
	Moderate pollution	2.21%	3.68%	0%	0%	0.00%	0%	0%	0.74%
	Heavy pollution	15.44%	3.68%	0%	0%	10.29%	0%	0%	0%
$E_i$	Low risk	76.47%	57.35%	/	82.35%	81.62%	41.18%	100%	91.18%
	Moderate risk	5.15%	5.15%	/	2.21%	2.94%	25.00%	0%	2.21%
	Relative-high risk	3.68%	5.15%	/	2.94%	3.68%	9.56%	0%	2.21%
	High risk	4.41%	3.68%	/	3.68%	1.47%	0.74%	0%	3.68%
	Severe risk	10.29%	28.68%	/	8.82%	10.29%	23.53%	0%	0.74%

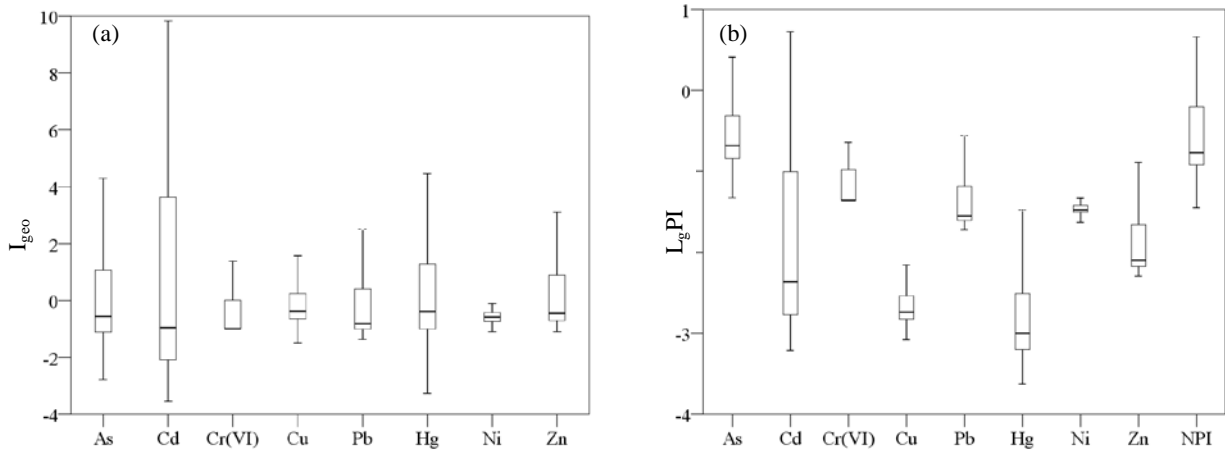


图 4 土壤重金属地质累积指数和污染指数箱线图

Fig. 4 Boxplot of geological accumulation index and pollution index in the study area

该场地未来规划为工业用地, 以建设用地第二类用地筛选值作为评价标准, 计算土壤重金属污染指数 (PI) 和内梅罗综合指数 (NPI), 结果见表 2、图 4 (b)。土壤重金属平均 PI 值顺序为  $As > Pb > Cd > Hg > Zn > Cr(VI) > Cu > Ni$ , 其中 As、Pb 平均 PI 值分别为 8.34、1.58, 分别达到重度污染、轻度污染等级; Cd、Hg、Zn、Cr(VI)、Cu、Ni 平均 PI 值均小于 0.7, 总体处于无污染水平。在 136 份样品中, As、Pb、Cd、Zn 存在污染样品, 其中 As、Pb、Cd 重度污染等级的样品比例分别为 15.4%、10.3%、3.7%, As、Cd、Zn、Pb 存在轻度到中度污染等级的样品比例分别为 8.1%、6.6%、5.1%、1.5%, Cr(VI)、Cu、Hg、

Ni 所有样品均为无污染水平。场地土壤平均 NPI 值为 6.04, 说明总体达到重度污染, 重度污染等级的采样点比例达到 13.4%, 轻度到中度污染等级的采样点比例 8.1%, 与 As 污染分级大致相当, 这是因为内梅罗综合指数突出的是污染程度较重污染物的作用。建设用地土壤筛选值是以保护人体健康为出发点, 说明场地存在较大的潜在人体健康风险, As、Pb 的人体健康风险大、需要引起重点关注, Cd、Zn 存在一定的健康风险, Cr(VI)、Cu、Hg、Ni 人体健康风险可以接受。

## 2.4 潜在生态风险评价

重金属污染可能会对土壤微生物群落结构和生态系统造成危害<sup>[36]</sup>, 利用潜在生态风险评价法评估污染物对土壤环境的生态风险影响。本研究选择场地周边对照点含量作为参比评价研究区潜在生态风险, 结果见表 2 和图 5。研究区场地土壤重金属生态风险指数平均值顺序为 Cd>Hg>As>Pb>Cu>Zn>Ni。场地土壤中 Cd、Hg 的生态风险显著高于其他重金属的生态风险, 高风险以上占比分别达到 32.36%、24.27%, 这是由于 Cd、Hg 累积程度和生态毒性因子高所致。Zn、Ni 的高风险以上占比分别为 4.42%、0%, 低风险占比分别为 91.18%、100%, 总体生态风险低。场地重金属总生态风险 RI 值范围为 35.01~87248.83, 平均值为 4358.86, 表明土壤重金属累积将造成重大的生态系统风险, 其中 Cd、Hg 对总生态风险的贡献率达到 82.2%。

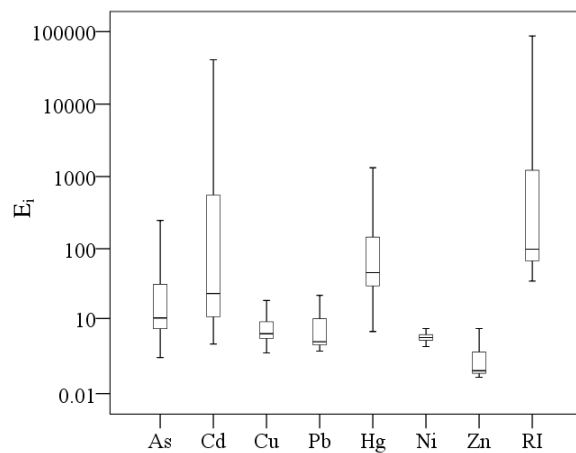


图 5 研究区土壤重金属生态风险指数箱线图

Fig. 5 Boxplot of ecological risk indexes of heavy metals in soils in the study area

## 2.5 土壤重金属污染来源解析

### 2.5.1 相关性分析

皮尔逊相关系数可用于衡量两个变量之间的相关程度, 由于土壤重金属元素在来源与迁移转化过程中通常具有一定的关联性, 利用相关性分析可较为直观地体现各元素之间的密切程度<sup>[37]</sup>。如表3所示, 研究区域内As、Cd、Hg、Pb、Cu、Ni和Zn含量在0.01水平上具有显著的正相关性, 其中As、Cd、Hg、Pb含量之间的相关系数均大于0.8, 属于高度相关; Cd、Cu、Ni和Zn含量之间的相关系数均大于0.6, 属于中度相

关。Cr(VI)含量与其他元素的相关性较弱或无相关性。表明As、Cd、Hg、Pb、Cu、Ni和Zn环境来源一致的可能性较大, Cr(VI)可能有其他的环境来源。

表 3 各重金属间的 Pearson 相关系数矩阵

Table 3 Pearson correlation coefficient matrix between heavy metals in soils

Heavy metal	As	Cd	Cr(VI)	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
As	1							
Cd	0.893**	1						
Cr(VI)	-0.130	-0.146	1					
Cu	0.590**	0.757**	-0.122	1				
Pb	0.861**	0.812**	-0.101	0.467**	1			
Hg	0.851**	0.871**	-0.122	0.657**	0.802**	1		
Ni	0.488**	0.654**	-0.078	0.821**	0.339**	0.560**	1	
Zn	0.617**	0.815**	-0.134	0.896**	0.535**	0.669**	0.673**	1

\*\* shows significant correlation at the level of 0.01 two-sided test.

## 2.5.2 主成分分析

主成分分析(PCA)是考察多个变量间相关性的一种多元统计方法,即从原始变量中导出几个主成分,使它们尽可能多地保留原始变量的信息,且彼此间互不相关,该方法近年来在土壤污染成因分析方面应用较多<sup>[38]</sup>。KMO 和 Bartlett 检验表明, KMO 值为 0.813, Bartlett 值为 1185.297, P 值<0.001, 表明变量之间存在相关性,符合主成分分析的要求。由 8 种重金属的主成分分析结果(表 4)可知,主成分分析提取了两个主成分,经过旋转,成分 1 以 As、Cd、Pb、Hg 为主导,其整体贡献率为 63.522%;成分 2 的贡献率占比为 33.614%,主要反映的是 Cu 和 Zn 的作用(图 6)。由上述分析可以得出,As、Cd、Hg、Pb 来源相同,Cu 和 Zn 可能具有相同的来源。

表 4 各元素提取因子成份矩阵及方差贡献率

Table 4 Element extraction factor component matrix and variance contribution rate

Extract element	As	Cd	Cr(VI)	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn	Variance contribution rate (%)	Cumulative contribution rate (%)
Element 1	0.826	0.717	-0.083	0.302	0.980	0.737	0.213	0.363	63.522	63.522
Element 2	0.362	0.606	-0.112	0.891	0.193	0.451	0.696	0.925	33.614	97.136

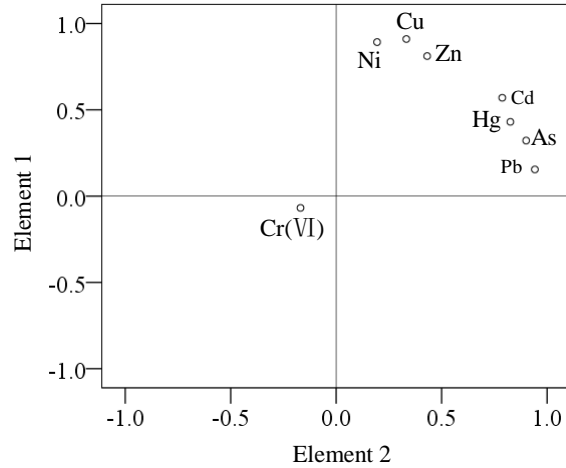


图 6 土壤重金属主成分图

Fig. 6 Principal component analysis map of heavy metals in soils

### 2.5.3 聚类分析

聚类分析是以逐次聚合的方法，根据指标相似性和亲近程度，将最为相近的几个指标归为一类。根据各重金属之间的距离来判断重金属之间的关联，距离簇上的值越低，重金属之间的关联越显著<sup>[39]</sup>。采用分层聚类法的组间联接和平方 Euclidean 距离进行聚类分析。结果（图 7）表明，Cu、Zn 之间的距离值为 1，As、Hg、Cd、Pb 之间的距离值为 2，距离较小，说明 Cu、Zn 来源相似，As、Hg、Pb、Cd 来源相似，有着较显著的关联。Ni 与 Cu、Zn 之间的距离值为 4，Cr(VI) 与其他重金属之间的距离值为 25，说明 Ni、Cr(VI) 与其他 6 种重金属的关联小，来源差异较大，且 Ni、Cr(VI) 之间的来源也不相同。该结果与上述相关性分析和主成分分析具有较好的一致性。

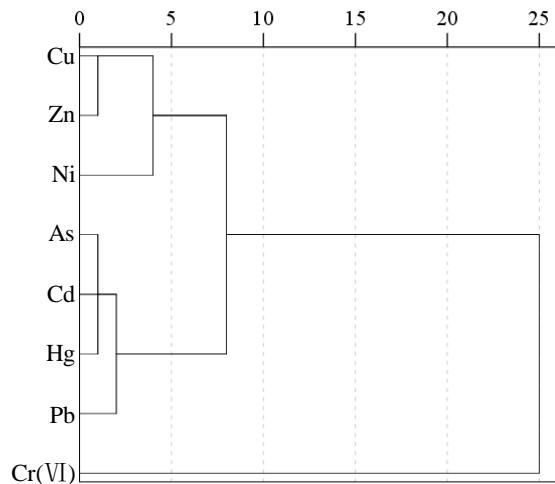


图 7 土壤重金属聚类分析图

Fig. 7 Cluster analysis map of heavy metals in soils

重金属污染评价结果说明研究区农用地土壤重金属已经受到了外界干扰, 但土壤重金属含量与成土母质、污染源等有很大的关系, 研究表明来源相同的重金属之间存在着某种关联<sup>[40]</sup>。本研究采用相关系数法、主成分分析法、聚类分析法等多元统计方法探究土壤重金属污染来源。综合上述3种多元统计分析方法可以得出, Cd、Hg、Pb、As可能具有相同或极其相似的来源, Cu和Zn可能具有相同的来源, 根据冶炼行业特征, 可能均来源于冶炼活动。结合前面土壤重金属含量、背景值分析, Ni含量在垂向各层上均接近其背景值和对照点含量, 说明Ni受冶炼活动影响较小, 因此推测Ni主要来源于自然成土因素。Cr(VI)含量在垂向各层上变化情况非常显著、均属高度变异, 约30%样品Cr(VI)含量超过对照点含量, 说明场地土壤Cr(VI)主要来源于工业源和自然成土因素, 鉴于该场地周边5km范围内无排放Cr的工业企业存在, 因此Cr(VI)工业源为该场地冶炼活动。

### 3 结论

1) 研究区土壤As、Cd、Cu、Pb、Hg、Zn含量显著高与背景值和对照点含量, 且离散程度、含量空间分异大, 受铜冶炼活动影响大。

2) 研究区土壤As、Pb和Cd污染重且分布广泛。从功能分区来看, 冶炼区、鼓风机、吹炼炉、降尘室、循环水池、危废暂存间土壤重金属含量较高, 办公区、生活区基本未受到污染。表层土壤As、Cd、Cu、Pb、Hg、Zn含量普遍高于深层土壤中重金属含量, 且垂向上总体呈现下降的趋势。除As污染深度达到6m, 其他重金属污染集中在2m深度以内。

3) 研究区土壤8种重金属都存在不同程度的地质累积, 以Cd、Hg累积现象最为明显, 重度污染等级以上占比分别达到28.68%、23.53%。以建设用地第二类用地筛选值作为评价标准, 场地土壤总体达到重度污染水平, 存在较大的潜在人体健康风险, 其中As、Pb的人体健康风险大、需要引起重点关注。研究区土壤总体生态风险处于超高水平, Cd、Hg、As、Pb、Cu、Zn均存在中等程度以上风险, Cd、Hg的生态风险明显高于其他重金属的生态风险, 对总生态风险的贡献率达到82.2%。

4) 结合冶炼行业污染特征、土壤背景含量、多元统计分析结果, As、Cd、Hg、Pb来源相同, Cu和Zn, 可能均来源于冶炼活动; Ni主要来自自然源, Cr(VI)来源于自然源和冶炼活动。

5) 鉴于工业场地土壤污染受生产工艺、平面布局、物料存放、污染防治措施等多种因素影响, 普遍存在强烈的空间异质性, 本文所采用的解析方法能够反映土壤重金属含量的整体水平、局部“热点区域”和垂向污染的分布特征, 但在污染横向迁移方面的分析略显不足。后续将结合污染源、土层结构、场地地形、污染物性质等综合分析污染物水平方向迁移特性, 精细刻画场地土壤污染空间分布, 减少调查结果的不确定性。

## REFERENCES

- [1] 何伟, 王语苓, 傅毅明, 等. 黄河流域城市水资源利用效率评估及需水量估算[J]. 环境科学学报, 2022, 42(6): 482-498.
- HE Wei, WANG Yu-ling, FU Yi-ming, *et al.* Evaluation of urban water resources utilization efficiency and water demand estimation in the Yellow River Basin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(6): 482-498.
- [2] 马丽, 田华征, 康蕾. 黄河流域矿产资源开发的生态环境影响与空间管控路径[J]. 资源科学, 2020, 42(1): 137-149.
- MA Li, TIAN Hua-zheng, KANG Lei, *et al.* Eco-environmental impact and spatial control of mineral resources exploitation in the Yellow River Basin[J]. *Resources Science*, 2020, 42(1): 137-149.
- [3] PENG Yi-shu, YANG Rui-dong, JIN Tao, *et al.* Risk assessment for potentially toxic metal(loid)s in potatoes in the indigenous zinc smelting area of northwestern Guizhou Province, China[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, 120: 328-339.
- [4] ZHANG Kai, CHAI Fa-he, ZHENG Zi-long, *et al.* Size distribution and source of heavy metals in particulate matter on the lead and zinc smelting affected area[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 71: 188-196.
- [5] 骆永明. 土壤污染特征、过程与有效性[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 177-189.
- LUO Yong-ming. Characteristics, processes and effectiveness of soil pollution[M]. Beijing: Science Press, 2016: 177-189.
- [6] 施宸皓, 王云燕, 柴立元, 等. 洞庭湖湿地周围表层土壤重金属污染及其人体健康风险评价[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(1): 150-161.
- SHI Chen-hao, WANG Yun-yan, CHAI Li-yuan, *et al.* Assessment of heavy metal and human health risk in surface soils around Dongting Lake wetland, China[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(1): 150-161.
- [7] Jiang Zhi-chao, Guo Zhao-hui, Peng Chi, *et al.* Heavy metals in soils around non-ferrous smelteries in china: Status, health risks and control measures[J]. *Environmental Pollution*, 2021: 117038.1 - 117038.9.
- [8] Fry KL, Wheeler CA, Gillings MM, *et al.* Anthropogenic contamination of residential environments from smelter As, Cu and Pb emissions: Implications for human health[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114235.
- [9] 张雨菲, 谭静强, 邓敏, 等. 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[J]. 中国科学院

大学学报, 2022, 39(4): 481-489.

HANG Yu-fei, TAN Jing-qiang, DENG Min, *et al.* Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in a lead smelting site in Central China[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2022, 39(4): 481-489.

- [10] 曾晓娜, 贺秋华, 吕世豪, 等. 典型冶炼企业集中区土壤重金属污染分析及风险评价[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(12): 98-104.

ZENG Xiao-na, HE Qiu-hua, L(U) Shi-hao, *et al.* Pollution level and risk assessment of heavy metals in a typical nonferrous metal smelting concentration area[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(12): 98-104.

- [11] CAI Li-mei, WANG Qiu-shuang, LUO Jie, *et al.* Heavy metal contamination and health risk assessment for children near a large Cu-smelter in central China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 650: 725-733.

- [12] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 437-444.

WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of heavy metal contamination in surface farmland soil around a Lead and Zinc smelter[J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 437-444.

- [13] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river[J]. Geojournal, 1969, 2(3): 108-118.

- [14] CHEN Wei, LI Peng, HU Ke-ren, *et al.* Spectroscopic response of soil organic matter in mining area to Pb/Cd heavy metal interaction: A mirror of coherent structural variation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122425.

- [15] YAN Feng, NIU Zhi-guang. Evaluation model of major heavy metals pollution factors in coastal waters and sediments [J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 149: 335-340.

- [16] LIU Ke-hui, LI Chun-ming, TANG San-qi, *et al.* Heavy metal concentration, potential ecological risk assessment and enzyme activity in soils affected by a lead-zinc tailing spill in Guangxi, China [J]. Chemosphere, 2020, 251: 126415.

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

- [18] Barkett MO, AkünE. Heavy metal contents of contaminated soils and ecological risk assessment in abandoned copper mine harbor in Yedi-dalga, northern Cyprus[J]. Environmental Earth Sciences, 2018, 77(10): 378.

- [19] 胡 杰, 赵心语, 王婷婷, 等. 太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析[J]. 环境科学, 2022, 43(5): 2500-2509.
- HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, *et al.* Distribution characteristics, evaluation, and source analysis of heavy metals in soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan city [J]. Environmental Science, 2022, 43(5): 2500-2509.
- [20] 黄顺红. 某铅锌矿区土壤重金属形态分布及污染风险评价[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2014(10): 3324-3331.
- HUANG Shun-hong. Fractional distribution and risk assessment of heavy metal contaminated soil in vicinity of a lead/zinc mine[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014(10): 3324-3331.
- [21] CHEN Yi-xian, JIANG Xiao-san, WANG Yong, *et al.* Spatial characteristics of heavy metal pollution and the potential ecological risk of a typical mining area: A case study in China [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113: 204-219.
- [22] 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 Chun-fang, CAO Jian-fei, L(U) Jian-shu, *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.
- [23] 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 Station. Background value of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [24] 胡宁静, 李泽琴, 黄 朋, 等. 江西贵溪冶炼厂重金属环境污染特征及生态风险评价[J]. 地球科学进展, 2004(S1): 467-471.
- HU Ning-jing, LI Ze-qing, HUANG Peng, *et al.* The vertical distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in agricultural soils near smelter[J]. Advance in Earth Sciences, 2004(S1): 467-471.
- [25] 彭 驰, 刘 旭, 周子若, 等. 铜冶炼场地周边土壤重金属污染特征与风险评价[J/OL]. 环境科学. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202201040>.
- PENG Chi, LIU Xu, ZHOU Zi-ruo, *et al.* Characteristics and risk assessment of heavy metals in the soil around Copper smelting sites[J/OL]. Environmental Science. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202201040>.
- [26] Wilding LP. Spatial variability: its documentation, accommodation and implication to soil surveys[A].

- In:Nielsen DR, BoumaJ(Eds.). Soil spatial variability[M]. Wageningen: PUDOC publishers, 1985: 166-194.
- [27] JIAN Shu-lv, YANG Liu, ZU Lu-zhang, *et al.* Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors in fluencing spatial 1multi-scale variability of heavy metals in soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 387-397.
- [28] ZHANG Xiao-wei, TONG Ju-xiu, HU Bill-X, *et al.* Adsorption and desorption for dynamics transport of hexavalent chromium (Cr(VI)) in soil column[J] . Environmental Science and Pollution Research International. 2018, 25(1): 459-468.
- [29] 郭朝晖, 程 义, 柴立元, 等. 有色冶炼废渣的矿物学特征与环境活性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007(06): 1100-1105.
- GUO Zhao-hui, CHENG Yi, CHAI Li-yuan, *et al.* Mineralogical characteristics and environmental availability of non-ferrous slag[J]. Journal of Central South University, 2007(06): 1100-1105.
- [30] 姚理为, 闵小波, 徐 慧, 等. 铜/铅锌冶炼厂硫化砷渣的理化与环境特性[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2020, 30(7): 1943-1955.
- YAO Li-wei, MIN Xiao-bo, XU Hui, *et al.* Physicochemical and environmental properties of arsenic sulfide sludge from copper and lead-zinc smelter[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(7): 1943-1955.
- [31] 刘 庚, 石 璞, 田海金, 等. 某大型砷渣场地土壤 As 污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5639-5646.
- LIU Geng, SHI Ying, TIAN Hai-jin, *et al.* Soil pollution characteristics and ecological risk assessment of As at a large-scale Arsenic slag-contaminated site[J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5639-5646.
- [32] 汤国安, 杨 昕. ArcGIS 地理信息系统空间分析实验教程[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 363-421.
- TANG Guo-an, YANG Xin. ArcGIS geographic information system spatial analysis lab tutorial [M]. Beijing: Science Press, 2006: 363-421.
- [33] 马宏宏, 余 涛, 杨忠芳, 等. 典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价[J]. 环境科学, 2018, 39(10): 4684-4693.
- MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, *et al.* Spatial interpolation methods and pollution assessment of heavy metals of soil in typical areas[J]. Environmental Science, 2018, 39(10): 4684-4693.
- [34] KE Wen-shun, ZENG Jia-qing, ZHU Feng, *et al.* Geochemical partitioning and spatial distribution of heavy metals in soils contaminated by lead smelting[J]. Environmental Pollution, 2022, 261: 387-397.
- [35] 他维媛, 康 桢, 孟昭君, 等. 秦岭典型停产关闭锌冶炼企业场地土壤重金属污染特征研究[J]. 生态环

境学报, 2021, 30(7): 1513-1521.

TA Wei-yuan, KANG Zhen, MENG Zhao-jun, *et al.* Research of pollution characteristics of heavy metals in soil of typical closed zinc smelting enterprises in Qinling Mountains[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2021, 30(7): 1513-1521.

- [36] 田 稳, 宗大鹏, 方成刚, 等. 西南典型菜地土壤重金属健康风险和毒性效应[J]. 中国环境科学, 2022, 42(10): 4901-4908.

TINA Wen, ZONG Da-peng, FANG Cheng-gang, *et al.* Health risk and toxic effect of heavy metals in soils from typical vegetable planting areas in southwest China[J]. China Environmental Science, 2022, 42(10): 4901-4908.

- [37] 毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 等. 太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 186-193.

Mao Zhi-gang, Gu Xiao-hong, Lu Xiao-ming, *et al.* Pollution distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments from the different eastern dredging regions of Lake Taihu[J]. Environmental Science, 2014, 35(1): 186-193.

- [38] 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 Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, *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.

- [39] QIN Fan-xin, WEI Chao-fu, ZHONG Shou-qin, *et al.* Soil heavy metal (loid) sand risk assessment in vicinity of a coal mining area from southwest Guizhou, China[J]. Journal of Central South University, 2016, 23(9): 2205-2213.

- [40] 王成军, 冯 涛, 赵舒婷. 冶炼厂周边表层土壤重金属关联特征及污染评价[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 2064-2070.

WANG Cheng-jun, FENG Tao, ZHAO Shu-ting. Correlation characteristics and pollution evaluation of heavy metals in surface soil around a smelting factory[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(4): 2064-2070.

## Pollution evaluation and source analysis of heavy metals in a copper smelting site in the Yellow River Basin

SHI Lie-yan<sup>1,2</sup>, MA Zhen-bo<sup>3</sup>, ZHANG De-en<sup>3</sup>, XUE Sheng-guo<sup>4</sup>,  
HE Xin-sheng<sup>1,2</sup>, HUO Kai<sup>1,2</sup>, WANG Guo-hao<sup>1,2</sup>, YI Jun<sup>1,2</sup>

- (1. Henan Provincial Academy of Eco-Environmental Sciences, Zhengzhou 450004, China;
2. Henan Provincial Engineering Research Center of Eco-Environmental Damage Assessment and Restoration, Zhengzhou 450004, China;
3. Henan Academy of Geology, Zhengzhou 450016, China;
4. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The site of a copper smelter in the Yellow River Basin was selected as the research object, the contents of As, Cd, Cr(VI), Cu, Pb, Hg, Ni and Zn in the soil were measured, and the spatial distribution characteristics of heavy metals in the soil were analyzed according to the inverse distance interpolation method. The pollution index method, geological accumulation index method and potential ecological hazard index method were used to evaluate pollution degree and ecological risk level. The results showed that the soil content of heavy metals was high, the dispersion degree and spatial differentiation were large in the study area. The content of heavy metals in the surface layer was higher than that in the deep layer, showing a downward trend vertically, and the pollution was mainly concentrated within 2 m. All the 8 heavy metals have geological accumulation, and the accumulation of Cd and Hg was obvious. Soil ecological risk was at a high level, and the contribution rates of Cd and Hg were high. As, Cd, Hg, Pb, Cu and Zn were mainly derived from smelting activities, Ni was derived from natural sources, and Cr(VI) was derived from natural sources and smelting activities.

**Key words:** Copper smelting site; heavy metal pollution; ecological risk; source analysis

---

**Foundation item:** Project(2019YFC1803605) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(222400410506) supported by the Henan Provincial Soft Science Research Program

---

**Corresponding author:** MA Zhen-bo; Tel: +86-13523030590; E-mail: 95625739@qq.com