

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2014.01.003

# 土壤重金属污染评价与去除的可行性方法

何 芬, 李世霖, 张明栋

(湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 利用克里金插值法绘制了重金属元素的空间浓度分布图; 然后利用地积累指数法计算了城区各功能区重金属地积累指数的平均值及地积累指数分级频率; 再以生活区为例, 对土壤中各种重金属进行了相关性分析; 最后探讨了重金属污染物在土壤中的累积预测方法和各种重金属去除的可行性方法。

**关键词:** 地积累指数法; 相关分析; 重金属去除; 化学试剂沉淀法

**中图分类号:** X820.2; X703

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2014)01-0013-05

## Evaluation of Heavy Metal Pollution in Soil and the Removal Method

He Fen, Li Shilin, Zhang Mingdong

(School of Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Applies the Kriging interpolation method to draw the spatial concentration distribution of heavy metal elements, and employs geo accumulation index method to calculate the average value and grade frequency of heavy metal accumulation index of each functional district; Then, taking the example of the living area, analyzes the correlation of heavy metals in soil; Finally discusses the prediction model of heavy metal pollutants accumulation in soil and the feasibility of various heavy metal removal methods.

**Keywords:** geo accumulation index method; correlation analysis; metal removal; chemical precipitation method

## 0 引言

土壤重金属污染, 是指由于人类活动使土壤中重金属元素含量超过背景值。土壤环境背景值是一个相对概念, 因此土壤重金属污染的临界值成了制定土壤环境质量标准的基础。目前, 土壤重金属污染评价的指标主要有土壤重金属总含量、有效含量, 土壤酶活性以及植物中毒临界含量<sup>[1]</sup>。评价土壤重

金属复合污染的主要方法是综合指数法。

土壤环境影响评价是环境影响评价的重要组成部分<sup>[2]</sup>。土壤污染物在土壤中的累积量主要是通过对土壤污染物输入量、土壤污染物输出量、土壤污染物残留率的综合考量来确定。至于土壤污染趋势则可根据实际情况采用不同的预测模式。

地积累指数法常用于研究沉积物中重金属的污染状况。本文采用地积累指数法研究城区不同功能

收稿日期: 2013-11-17

基金项目: 湖南工业大学自然科学基金资助项目(2012HZX16), 湖南工业大学大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(湖工大教字[2013]19-23), 湖南工业大学校级教育教学改革研究基金资助项目(2013C20)

作者简介: 何 芬(1993-), 女, 湖南益阳人, 湖南工业大学学生, 主要研究方向为数学模型, E-mail: 8541498769@qq.com

通信作者: 李世霖(1979-), 男, 湖南醴陵人, 湖南工业大学讲师, 硕士, 主要研究方向为泛函微分方程的数值解,

E-mail: 49847417@qq.com

区的重金属污染程度,结合各功能区重金属地积累指数的分级频率,各功能区重金属地积累指数的平均值分级情况以及重金属之间相关性,研究各功能区的主要污染元素、重金属污染分布概率和重金属平均污染情况。最后探讨一些去除重金属的可行性方法。

## 1 资料来源与处理

本文以2011年全国数学建模A题的资料为依据,对城区重金属污染的不同功能区进行评价。通过观察所有采样点的分布情况,发现各采样点不是分布在规则的网格点上,而是呈散乱状态,因此利用Matlab工具对散乱数据插值,获得该城区采样点分布图,如图1所示。将重金属元素在采样点的质量分数作为该空间分布图中的 $z$ 值(即图2中采样点 $(x, y, z)$ 中 $z$ 轴的值),并用克里金插值法对采样点数据进行拟合,获得8种主要重金属元素在该城区的空间浓度分布,以Cd为例结果见图2。

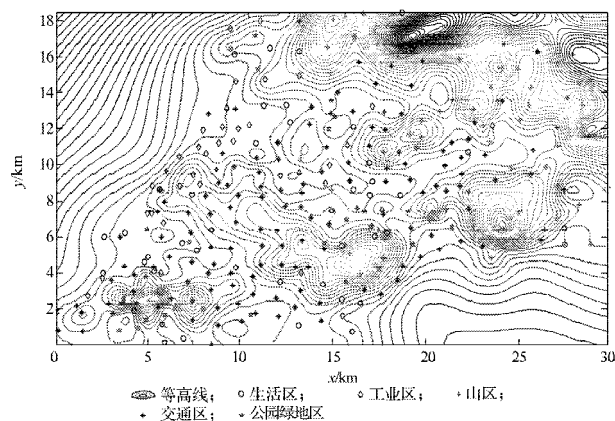


图1 城区采样点分布图

Fig. 1 The distribution map of sampling points in urban area

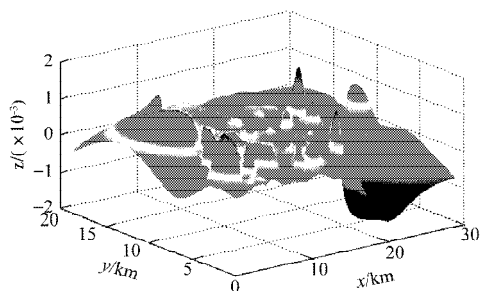


图2 Cd的空间分布图

Fig. 2 The spatial distribution of Cd

## 2 重金属污染的评价与分析

### 2.1 评价标准与方法

地积累指数不仅反映了重金属分布的自然变化特征,而且可以判别人为活动对环境的影响,本文

将采用它评价城区重金属的污染程度。

土壤环境背景<sup>[3]</sup>是一个相对的概念,有多种表示方法,其表达式目前还不统一,用得较多的是用土壤样品平均值加减2倍标准偏差表示,即

$$u_i \pm 2\sigma_i,$$

式中 $u_i$ 为第 $i$ 种重金属元素背景值的平均值; $\sigma_i$ 为相应的标准差<sup>[4]</sup>。为了使评价更客观准确,在构造评价指标时应考虑标准差,故采用式(1)~(2)对数据进行标准化处理。

$$\tilde{c} = \frac{c-u}{\sigma}, \quad (1)$$

$$I = \log_2 \max(\tilde{c}-1, 1). \quad (2)$$

式中: $c$ 为污染浓度的测量值;

$u, \sigma$ 分别为背景值的平均值和标准差;

$I$ 为地积累指数。

对数据进行标准化处理,避免了地积累指数为负值的情况,从而对数据的分析更具有可靠性。同时,通过定量分析各功能区的地积累指数,能更准确地判定其污染程度。根据式(2)可得改进后的地积累指数分级,见表1。

表1 地积累指数分级表

Table 1 Geo accumulation index grading list

地积累指数	地积累指数分级	污染程度
$-\infty \leq I < 2$	1	无污染 - 中度污染
$2 \leq I < 3$	2	中度污染 - 强污染
$3 \leq I < 4$	3	强污染
$4 \leq I < 5$	4	强污染 - 极强污染
$I \geq 5$	5	极强污染

### 2.2 各种重金属污染之间的相关性分析

为了分析污染原因,需要考虑不同重金属元素之间是否存在一定的联系。如果不同的重金属之间存在较大的相关性,那么它们可能存在共生性,有理由相信它们是由同一污染源产生的,从而可以大致分析出污染产生的原因。定义相关系数为

$$\rho = \frac{\sum(x-\bar{x})\sum(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2}\sqrt{\sum(y-\bar{y})^2}}. \quad (3)$$

当 $\rho=0$ 时,则变量 $x, y$ 不相关;当 $\rho=1$ 时,则 $x, y$ 完全相关,此时 $x$ 与 $y$ 之间具有线性函数关系;当 $0 < \rho < 1$ 时,则 $x$ 的变动引起 $y$ 的部分变动, $\rho$ 的绝对值越大, $x$ 的变动引起 $y$ 的变动就越大, $\rho > 0.8$ 为高度相关, $0.3 \leq \rho \leq 0.8$ 为中度相关, $\rho < 0.3$ 为低度相关。

借助数学工具对不同功能区重金属地积累指数的平均值<sup>[5]</sup>进行计算,所得结果见表2。

不同的地积累指数 $I$ 对应不同的污染程度,由表2的结果可知,As, Cr, Ni对各功能区的污染程度都较

低,均属于无污染-中度污染。Cd, Zn 除对工业区和交通区为中度污染-强污染外,对其它功能区都为无污染-中度污染,污染程度相对较低。Hg 除对工业区为强污染外,对其他功能区都是无污染-中度污染, Hg 对工业区的污染较其他功能区明显严重。Cu 对生活区、工业区、交通区均是中度污染-重度污染,污染程度较山区和公园绿地区稍严重。Pb 对工业区为中度污染-强度污染,在其余功能区都为无污染-中度污染。

表2 各功能区重金属地积累指数平均值及分级情况

Table 2 The geo accumulation index mean value and the grading of heavy metals in each functional area

元素	生活区		工业区		山区		交通区		公园绿地区	
	I	分级	I	分级	I	分级	I	分级	I	分级
As	0.94	1	1.27	1	0.24	1	0.63	1	1.00	1
Cd	1.63	1	2.35	2	0.36	1	2.07	2	1.19	1
Cr	0.75	1	0.67	1	0.36	1	0.56	1	0.26	1
Cu	2.10	2	2.95	2	0.37	1	2.47	2	1.36	1
Hg	1.65	1	3.06	3	0.37	1	1.89	1	1.64	1
Ni	0.32	1	0.62	1	0.30	1	0.21	1	0.17	1
Pb	1.45	1	2.30	2	0.33	1	1.61	1	1.11	1
Zn	1.81	1	2.45	2	0.17	1	2.19	2	1.15	1

从理论上讲,不能仅从各功能区地积累指数的平均值来判断不同区域的污染程度,还需进一步研究各功能区重金属污染分布概率。重金属污染分布概率为每个功能区地积累指数大于2的采样点数与该区采样点总数之比,结果见表3。

表3 各功能区重金属污染分布概率

Table 3 The pollution distribution probability of heavy metals in each functional area

功能区	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
生活区	0.68	0.73	0.45	0.77	0.57	0.27	0.59	0.61
工业区	0.61	0.86	0.42	0.94	0.69	0.42	0.81	0.78
山区	0.17	0.26	0.23	0.26	0.23	0.20	0.20	0.14
交通区	0.50	0.77	0.36	0.83	0.52	0.20	0.67	0.72
公园绿地区	0.74	0.54	0.26	0.69	0.51	0.14	0.40	0.49

从表3可以看出,在生活区各重金属污染分布概率由大到小依次是: Cu, Cd, As, Zn, Pb, Hg, Cr, Ni, 其中除Cr, Ni 外,其余重金属污染分布概率均超过50%。在工业区, Cu 的污染分布概率达到94%, 污染范围非常广;其次 Zn, Hg, Cd, Pb 和 As 的污染分布概率也均达到60%以上,污染很普遍。在山区,重金属污染分布概率相对较低,在14%~26%之间。在交通区, Cu, Cd, Zn 的污染分布概率较高,均达到70%以上。在公园绿地区,各重金属污染分布概率由大到小依次是: As, Cu, Cd, Hg, Zn, Pb, Cr, Ni, 其中 As, Cu 的污染分布概率均在70%左右。

利用式(3)可得各功能区的相关系数矩阵表,此处只给出生活区的相关系数矩阵表,见表4。

表4 生活区的相关系数矩阵表

Table 4 The correlation coefficient matrix list of living area

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1	0.380 5	0.238 5	0.531 2	0.293 4	0.605 3	0.450 2	-0.017 1
Cd		1	0.349 2	0.498 7	0.397 1	0.282 6	0.801 8	0.346 4
Cr			1	0.375 9	0.150 5	0.527 1	0.415 7	0.412 4
Cu				1	0.197 9	0.434 1	0.502 0	0.237 9
Hg					1	0.211 4	0.340 3	0.242 4
Ni						1	0.300 4	0.334 3
Pb							1	0.327 6
Zn								1

根据表4并结合相关系数显著性检验,得到各功能区重金属相关性分析结果,见表5,其中以 $\rho=0.8$ 作为是否存在强相关性的分界点。

表5 各功能区重金属相关性

Table 5 The heavy metal correlation of each functional area

功能区	生活区		工业区		山区	
	主要相关元素	Cd-Pb	Cr-Cu, Cr-Hg, Cr-Pb, Cu-Hg	Cr-Ni	主要相关元素	Cd-Pb
功能区	公园绿地区		交通区		主要相关元素	
	Cr-Cu, Cr-Ni, Cu-Ni					

由表5和前面的分析结果可知, Cr 与 Cu, Hg, Pb, Ni 都存在高度相关性。除生活区外,各个功能区的相关性元素中均有 Cr, 由此可推断: Cr 污染一般都伴随其他重金属污染。在生活区中, Cd 和 Pb 存在很高的相关性。在工业区中, Cr, Hg, Cu 两两之间存在很高的相关性,且相关系数均大于0.90,由大到小的排序是Cr-Cu, Cr-Cu, Cu-Hg, Cr-Pb, 其中的Cr-Cu 相关系数高达0.983 5。在交通区, Cr, Ni, Cu 两两之间存在很高的相关性,但其相关系数均低于工业区,取值范围在0.869 5~0.894 5之间。在山区 Cr-Ni 的相关系数为0.945 2;而在公园绿地区,重金属之间不存在高度相关性。

### 3 重金属的预测与去除

#### 3.1 重金属污染物在土壤中的累积预测

由于土壤的吸附、沉淀和阻留等作用,通过各种途径进入土壤的污染物,绝大多数都残留、累积在土壤中,一般可用模型

$$W = K(B+E) \quad (4)$$

进行预测<sup>[9]</sup>。

式(4)中: W 为污染物在土壤中的年累积量;

K 为污染物在土壤中的年残留率;

B 为区域土壤背景值;

E 为污染物的年输入量。

因此,预测土壤的污染程度和污染趋势,可按以

下步骤进行:

**第1步** 计算土壤污染物的输入量,即已有污染物和新增污染物之和。

**第2步** 计算土壤污染物的输出量,即土壤侵蚀输出量、淋溶流失量、污染物被作物吸收输出量等的总和。

**第3步** 计算土壤污染的残留率,一般通过与评价区的土壤侵蚀、作物吸收、淋溶与降解等条件相似的地区、地块进行模拟实验,求出污染物通过输出途径后的残留率。

**第4步** 预测土壤污染趋势,根据土壤中污染物的输入量与输出量的比值来确定土壤污染状况以及污染程度。

为了使土地资源得到可持续化利用,污染物在土壤中的累积必须低于土壤环境容量。土壤环境容量,是指土壤接纳污染物而不会产生明显的不良生态效应的最大数量。实际上,环境容量是由两部分组成,即基本环境容量和变动环境容量。其中基本环境容量可通过环境标准减去环境本底值求得,而变动环境容量是指该环境单元的自净能力。环境单元容量的大小是与其本身的组成、结构和功能有关,因此,环境容量的变化具有明显的地域性规律和地区差别。通过人为的调节、控制环境的物理、化学及生物化学过程,可以改变物质的循环转化方式,从而达到提高环境容量、改善环境污染状况的目的。

### 3.2 重金属的去除

#### 3.2.1 工业废水中重金属去除的一般方法

区域重金属污染主要来源于人类的生产和生活活动,而工业化生产活动是土壤重金属的主要来源。因此,对重金属污染的控制与去除的关键是对工业废水的处理。去除工业废水中重金属的方法有很多,如离子交换、吸附、膜技术等,而使用化学试剂沉淀<sup>[7]</sup>是最普遍应用的方法。化学试剂沉淀包括用 $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{S}^{2-}$ 进行沉淀。工业废水通过加石灰或氢氧化物能使金属以最小溶解度转化成氢氧化物沉淀。其中,这些化合物往往是两性的并有最小溶解度,具体各种可溶性金属的强化去除的控制条件,见表6。

表6 可溶性金属强化去除的控制条件

金属	进水 / L	$\text{Ca}(\text{OH})_2/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{X}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
Cd	0.4	0.20	0.04
Cr	1.2	0.10	0.04
Cu	1.3	0.17	0.05
Ni	3.5	0.90	0.67
Pb	7.4	0.40	0.35
Hg	1.4	0.10	0.01
Zn	13.5	0.20	0.09

其中X为增强化学剂:TMT15-二硫基二氮杂苯二内盐、Nalfloc Nalmet 8154或IMP HMI。

#### 3.2.2 工业废水中重金属去除的最优方案

砷和砷化物主要存在于冶金工业、玻璃器皿和陶瓷工业、皮革业、染料和农药制造业以及有机和无机化工制造业、石油精炼和稀土工业所产生的废水中。化学沉淀法是砷从废水中去除的最有效方法。而与二价砷相比五价砷的沉淀效率更高,因此通常在沉淀之前先将二价砷氧化为五价砷。在pH值为6~7时,废水中加入硫化钠或硫化氢可使砷形成硫化物沉淀,其流出液的浓度为0.05 mol/L。为了降低出水中砷的浓度,可用过滤的方法对出水作进一步处理。

镉存在于冶金合金工业、电镀工业、纺织印染工业、化工工业和铅矿排放的废水中。镉一般可通过沉淀法或离子交换法从废水中去除。但当废水中镉的浓度较高时,利用电解法和蒸发法能提高其回收率。值得注意的是,当配位剂存在时,必须先清除配位剂,否则镉将无法沉淀。

在酸性条件下,铬的还原最有效,因此一般采用具有酸性的还原剂,如硫酸亚铁、偏二亚硫酸钠或二氧化硫。当硫酸亚铁作为还原剂时,在pH<3时,铬的化学反应发生很快,但要使其完全反应,必须加入超过理论值2.5倍的硫酸亚铁。其中,若加入碱性物质,铬的化学反应中就会有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 泥的生成。当偏二亚硫酸钠或二氧化硫作为还原剂时,在pH<2时,铬的化学反应会瞬间发生并接近理论平衡。在pH>3时,铬的化学反应中会产生少量的硫酸铬,可使随后中和所需石灰量减少。同时,在电镀工业中,离子交换法广泛用于工业废水中铬的回收,其具体步骤如下:

**步骤1** 工业废水通过阳离子交换树脂,以去除金属离子。

**步骤2** 使流出液再通过阴离子交换树脂,以去除铬酸根。

**步骤3** 中和并沉淀从阳离子交换柱流出的废水再生液的金属离子。

工业废水中的铜主要来源于金属加工过程的酸浸池或电镀池,其次是铜盐和铜催化剂等。铜主要是利用离子交换法、蒸发法、电渗析法在沉淀或回收过程中去除。离子交换法和活性炭吸附法是处理铜浓度小于200 mol/L废水的最有效方法。实践表明,技术上处理铜的最好方法是化学沉淀法。通过化学沉淀法可使水中溶解性铜的浓度达到0.02~0.07 mol/L。

汞通过沉淀法、离子交换法和吸附法去除,而通过蒸馏法回收;汞离子通过与一些金属接触而被减

少;汞的化合物则必须氧化成汞离子才能沉淀。

含镍的废水源于金属加工业、钢铁铸造业、汽车和航空工业、印刷和化学工业。一般来说,镍以碳酸盐或硫酸盐的形式沉淀下来并加以回收。实际上,在  $\text{pH}=11.5$  时,含镍的废水加入石灰,经沉淀和过滤后,可使残留镍的浓度达到  $0.15 \text{ mol/L}$ 。如果废水中有相当高浓度的镍,也可通过离子交换法和蒸发法回收。

铅主要存在于蓄电池制造工业的废水中。铅通常通过形成碳酸盐沉淀或氢氧化物沉淀的方法从废水中去除。

锌存在于钢铁工厂、丝绸工业和纤维制造、磨木浆工业和用于阴极处理的再循环冷却系统所产生的废水中,它同时也存在于电镀和金属加工工业产生的废水中。锌可用氧化钙或氢氧化钠来生成氢氧化物沉淀而去除。当  $\text{pH}=11$  时,流出液中可溶性锌的浓度低至  $0.1 \text{ mol/L}$ 。

## 4 结语

1) 利用地积累指数法和相关系数对 2011 年全国数学建模 A 题的数据进行分析与评价,通过所得结论验证了所建立的土壤重金属污染模型能够为环境质量评价与环境治理提供一定的理论依据。

2) 对土壤中的重金属污染物进行了累积预测,并对工业废水中污染土壤的 8 种主要重金属元素的去除提出了一些有效的方法。

### 参考文献:

- [1] 余剑东,倪吾钟,杨肖娥.土壤重金属污染评价指标的研究进展[J].广东微量元素科学,2002,9(5):11-16.  
Yu Jiandong, Ni Wuzhong, Yang Xiaoe. Research Progress of Evaluation Index of Soil heavy Metal Pollution[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2002, 9(5): 11-16.
- [2] 马太玲,张江山.环境影响评价[M].武汉:华中科技大学出版社,2009:252-256.  
Ma Tailing, Zhang Jiangshan. Environmental Impact Assessment[M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2009: 252-256.
- [3] 金腊华,邓家泉,吴小明.环境评价方法与实践[M].北京:化学工业出版社,2007:147-149.  
Jin Lahua, Deng Jiaquan, Wu Xiaoming. Environmental Assessment Methods and Practice[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 147-149.
- [4] 蔡志杰.表层土壤中重金属污染分析[J].工程数学学报,2011,28(增刊1):43-49.  
Cai Zhijie. Analysis of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil[J]. Chinese Journal of Engineering Mathematics, 2011, 28(S1): 43-49.
- [5] 柴世伟,温琰茂,张亚雷,等.地积累指数法在土壤重金属污染评价中的应用[J].同济大学学报:自然科学版,2006,34(12):1657-1661.  
Chai Shiwei, Wen Yanmao, Zhang Yalei, et al. Application of Index of Geo Accumulation(I) to Pollution Evaluation of Heavy Metals in Soil[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2006, 34(12): 1657-1661.
- [6] 金腊华,徐峰俊.环境评价与规划[M].北京:化学工业出版社,2008:84-90.  
Jin Lahua, Xu Fengjun. Environment Evaluation and Planning[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 84-90.
- [7] W. 韦斯利·艾肯费尔德(小).工业水污染控制[M].陈忠明,李赛君,白郁华,等译.北京:化学工业出版社,2004:85-95.  
Eckenfelder W W Jr. Industrial Water Pollution Control[M]. Chen Zhongming, Li Saijun, Bai Yuhua, et al Translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 85-95.

(责任编辑:邓光辉)