

应用毒性淋溶提取法评价天津市某工业用地及周围农田土壤中重金属生态风险

王静¹, 吴宇峰¹, 王斌¹, 张磊², 王鑫¹, 赵一¹

(1. 天津市环境监测中心, 天津 300191; 2. 天津工业大学管理学院, 天津 300160)

摘要: 毒性淋溶提取法(TCLP)是美国法定的一种生态环境风险评价方法,通过提取土壤中的重金属有效态判断土壤重金属污染状况和评估污染区域生态风险。本文应用TCLP法提取天津市某工业园区内及周围农田土壤中的有效态Cu、Pb、Zn、Cd,采用电感耦合等离子体质谱法和原子吸收光谱法分别测定重金属全量和有效态,结合单项污染指数和内梅罗综合污染指数评价了重金属生态风险。结果表明:研究区Zn是首要污染物,主要来源于镀锌厂、金属制品厂和电镀厂,其次是Pb和Cu污染,Cd无污染;Pb、Zn可能具有同源性或伴生关系;大部分土壤处于安全水平,重金属污染率不到30%,但农田土壤出现了Zn的轻度污染。重金属全量是影响重金属有效态含量较大的因素,当Zn全量大于环境质量标准限值(300 mg/kg),Pb全量大于80 mg/kg时,有效态Zn、Pb与其全量均呈正相关。因此,可以使用TCLP法将土壤重金属全量与有效态进行量化评价重金属生态风险。

关键词: 毒性淋溶提取法(TCLP); 土壤; 重金属有效态; 生态风险

中图分类号: X825

文献标识码: A

随着我国工业化、城市化的发展,许多工业园区建在城乡结合部,不仅侵占大量农田,并且对周围农田土壤环境质量产生潜在风险。农田重金属污染的潜在危害已引起国内外学者的广泛关注^[1-3]。重金属的生物毒性不仅与其全量有关,更大程度上由其有效态决定。外源重金属进入土壤后,在物理、化学条件的影响下,通过在土壤中积累、迁移和转化,在土壤固相的有机、无机组分中进行形态分布,其中能被植物或其他生物所吸收的一定形态的元素的量就是生物有效态^[4]。土壤中重金属的形态对研究重金属的环境效应及污染土壤修复治理具有重要意义^[5]。

目前,土壤重金属的生态风险评价大多采用富集因子法、地累积指数法、潜在生态风险等评价方法,土壤重金属的全量是这些方法中重要的评价因子。但是,仅依靠土壤中重金属总含量来评价土壤受污染程度及环境风险,是存在信息缺失的^[6]。毒性淋溶提取法(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)是美国环境保护署EPA 1311方法,具有快速、简单的特点,是美国法定的一种生态环境风险评价方法^[7-8],能够准确地提取土壤重金

属的有效态,判断土壤重金属污染情况,评估污染区域生态风险。我国已有学者采用TCLP法评价了矿区、资江流域土壤重金属的生态环境风险^[9-12],结果表明在重污染矿区、资江流域中TCLP法提取的土壤重金属有效态与其全量之间存在一定的相关性。也有文献使用TCLP法评价了重金属污染土壤修复情况^[13-14]。

然而,目前关于工业园区及周围农田土壤重金属生态风险的研究较少,并且主要使用重金属全量作为评价因子^[15],还没有研究使用TCLP提取法对其进行生态风险评价。本文对天津市静海县某工业园区及周围农田土壤进行采样,使用原子吸收光谱法测定土壤中重金属Cu、Pb、Zn、Cd全量,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定TCLP法提取的重金属有效态,进而对重金属全量及其有效态的生态风险进行评价;同时,将TCLP法提取的重金属有效态与全量及理化性质(有机质、pH)作逐步多元线性回归,研究其相互作用关系,并探讨了重金属全量对有效态提取率的影响(重金属有效态提取率为TCLP法提取重金属有效态含量与重金属全量的比值)。

收稿日期: 2015-03-04; 修回日期: 2015-06-20; 接受日期: 2015-07-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目——基于空间安全诊断的农村城镇化与乡镇企业用地布局规划研究(41301189)

作者简介: 王静, 硕士研究生, 工程师, 研究方向为环境监测、环境化学。E-mail: wangjing7@mail.nankai.edu.cn.

1 实验部分

1.1 样品采集与处理

选取天津市静海县某工业区内及周边农田土壤作为调查对象。该工业园区内有多家镀锌厂、电镀厂、蓄电池厂等金属制品厂区,园区周围有农田面积2300公顷,主要种植小麦、玉米、蔬菜等作物。按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)相关要求,采用系统随机布点法,网格大小为1 km × 1 km,网格中心点作为采样点位,共布设土壤点位55个。每个土壤样品采样量为1 kg,装入布袋,内外贴上标签,带回实验室处理。土壤样品经自然风干后碾碎,去除碎石、砂砾、植物残体,粗磨过20目尼龙筛后测定pH值,用玛瑙研钵细磨过100目尼龙筛,备测定土壤重金属含量。

1.2 实验方法

(1) TCLP法提取重金属有效态及其含量分析。TCLP法是根据土壤酸碱度和缓冲量的不同而制定出的两种不同pH值的缓冲溶液作为提取液:当土壤pH值<5时,选用试剂1作为提取液(吸取5.7 mL冰乙酸于1 L容量瓶中,加入64.3 mL 1 mol/L氢氧化钠后定容,保证其pH值在4.93 ± 0.05);当土壤pH>5时,选用试剂2作为提取液(吸取5.7 mL冰乙酸于1 L容量瓶中定容,保证其pH值在2.88 ± 0.05)。

提取步骤:提取剂与土壤样品的质量比为20:1,使用翻转振荡器在常温下振荡18 ± 2 h,过滤,用Agilent7700X型电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司)测定浸提液中的重金属有效态。按照以下公式计算提取液中重金属Cu、Pb、Zn、Cd有效态含量(mg/kg)。

$$\text{重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 有效态含量} = \frac{\rho \times V}{M} \quad (1)$$

式中: ρ —提取液中的重金属含量(mg/L); V —提取液的体积(L); M —土壤样品的质量(g)。

(2) 重金属总量分析。土壤中Cu、Zn总量的分析参考国家标准GB/T 17138—1997采用火焰原子吸收光谱法,Pb、Cd总量参考国家标准GB/T 17141—1997采用石墨炉原子吸收光谱法测定。按照规定,每个批次样品分析需做程序空白,10%的质控样品,准确度、精密度均满足标准要求。

(3) 土壤理化性质分析。有机质、pH值等理化性质按照常规方法分析^[16-17]。使用玻璃电极测定土壤溶液的酸碱度,将经过处理后的土壤经定氮蒸馏后以标准酸滴定,根据铵离子的量计算土壤阳离

子交换量。有机质含量使用重铬酸钾法进行测定。

(4) 数据处理。使用Excel、SPSS软件对数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 土壤中重金属污染特征

土壤中Cu、Pb、Zn、Cd全量及TCLP法提取的4种元素有效态含量分析结果见表1。Cu全量为6.45~388 mg/kg,Pb全量为17.9~1268 mg/kg,Zn全量为56.8~7820 mg/kg,Cd全量为0.030~0.590 mg/kg,采用TCLP法提取的Cu、Pb、Zn、Cd有效态含量占其全量的比例分别为2.98%~13.4%、2.72%~6.90%、3.44%~61.1%、1.64%~59.8%。可见,Zn、Cd的提取比例显著高于对Cu、Pb的提取比例,这可能与土壤表面对不同重金属的吸附差异有关。Cd是自然界迁移性和毒性较强的重金属之一,有研究表明Zn、Cd之间存在拮抗作用,Zn的复合存在会降低Cd有效态含量^[18]。但两者之间的交互作用(拮抗作用或协同作用)一直存在很大争议^[19]。

表1 重金属全量和有效态含量分析结果

Table 1 Analytical results of total heavy metals and their bioavailable states

统计项目	Cu	Pb	Zn	Cd	有效态	有效态	有效态	有效态	
	全量	全量	全量	全量	Cu	Pb	Zn	Cd	
平均值(mg/kg)	48.8	90.2	637	0.108	3.90	15.7	155	0.019	
标准差(mg/kg)	60.5	213	1455	0.096	9.99	56.9	376	0.021	
变异系数(%)	124	236	229	88.8	256	362	242	113	
偏度	4.84	4.40	4.43	3.46	5.01	5.51	3.06	1.49	
峰度	24.0	20.3	20.0	14.3	24.4	32.8	8.73	1.16	
最小值(mg/kg)	6.45	17.9	56.8	0.030	0.866	1.09	2.60	0.001	
最大值(mg/kg)	388	1268	7820	0.590	57.0	379	1644	0.078	
百分位数 (mg/kg)	25%	30.6	26.6	140	0.050	2.31	12.4	2.31	4.38 × 10 ⁻³
	50%	35.2	32.1	227	0.080	2.67	19.2	2.67	9.80 × 10 ⁻³
	75%	42.8	44.2	431	0.120	3.59	49.7	3.59	3.11 × 10 ⁻²

根据表1中的重金属分析结果对该区域进行环境质量评价,表2中的评价结果表明,Zn的污染最为严重,其次是Pb、Cu,而Cd无污染。在Zn的污染中,轻微污染比重最大,超过Zn污染总数的一半以上;其次是重污染,主要集中在镀锌厂附近。与之相比,有效态Pb的污染率明显增加,约为Pb全量污染率的2倍,并且主要集中在轻微污染状态,这说明有效态Pb在轻微污染级别的评价标准要严于后者。Pb、Zn重污染的复合污染点是在蓄电池厂附近。

表2 单项污染指数评价结果

Table 2 The evaluation results of single pollution index

重金属元素	超标率 (%)	重污染比重 (%)	中度污染比重 (%)	轻度污染比重 (%)	轻微污染比重 (%)
Cu 全量	3.64	-	100	-	-
Pb 全量	5.46	33.3	33.3	33.4	-
Zn 全量	34.5	21.1	10.5	15.8	52.6
Cd 全量	0	-	-	-	-
有效态 Cu	3.64	-	100	-	-
有效态 Pb	10.0	40	10	-	50
有效态 Zn	38.2	42.9	14.3	9.5	33.3
有效态 Cd	0	-	-	-	-

注:重金属全量的评价标准依据《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)二级标准;重金属 TCLP 有效态的评价标准依据国际标准。

2.2 重金属生态风险评价

由于土壤重金属污染常常是多种不同元素的复合污染,仅靠单一指标难以正确评价土壤污染程度,因此国内外普遍采用内梅罗综合污染指数法来评价土壤的重金属污染情况^[20]。图1为重金属全量与重金属有效态的综合污染指数评价结果。

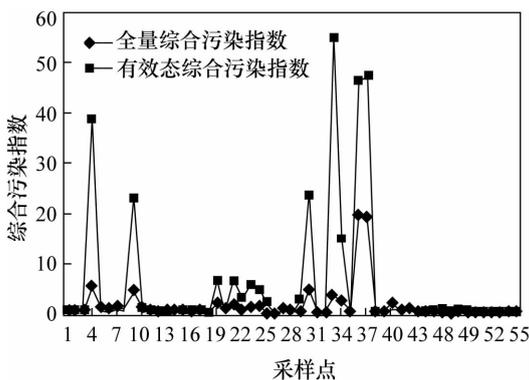


图1 综合污染指数评价结果

Fig. 1 The evaluation results of comprehensive pollution index

在重金属全量的综合污染指数评价结果中,55个采样点中重污染水平有6个,重污染率为10.9%,集中在镀锌厂、电镀厂及蓄电池厂周围;中度污染区有3个,分布在蓄电池厂附近;轻度污染有8个,轻度污染率为14.5%,分布在金属制品厂和线材厂附近;处于警戒限的有8个,集中在镀锌厂附近;安全水平有30个,约占总数的54.5%。在重金属有效态的综合污染指数评价中,土壤处于安全、警戒限、轻污染、中污染、重污染水平所占的比重分别占60.0%、16.4%、1.8%、3.6%和18.2%。受污染土壤样品的比重占全部土壤样品的比重为23.7%。

重金属全量和有效态两种评价结果均显示,重污染区域 Zn 单项污染指数平均贡献率最高,说明 Zn 是造成重污染的重要原因,Zn 污染主要来源于镀锌厂、金属制品厂、电镀厂等。

使用 TCLP 法提取的重金属有效态评价研究区土壤的污染率为23%,说明大部分土壤的重金属含量处于安全水平,少部分土壤受到了不同程度的重金属污染。而前面使用重金属全量的评价结果显示研究区的土壤污染率为30%,两种评价结果略有差异,可能是因为我国土壤环境质量二级标准值比较严格,相关研究者也得到类似结论^[9-10]。在13个污染点位中,有2个轻度污染点位是农田土壤,农田土壤的污染率不到10%,这2个点位的污染物为 Zn,该区域农田土壤受到了 Zn 的轻度污染,应引起关注。由此,也说明了 TCLP 法提取土壤重金属有效态及其生态风险评价的结果对研究重金属的环境效应及重金属污染土壤治理修复具有重要意义。

2.3 重金属有效态与土壤理化性质、重金属全量的相关性分析

土壤重金属污染是长期积累的过程。进入土壤中的重金属在土壤中以物理化学过程形成不同的化学形态,土壤理化性质影响重金属的变化过程。表3为 TCLP 法提取的重金属有效态与土壤理化性质和重金属全量之间的相关性分析结果。

表3中的相关系数表明,Pb 和 Cd 全量与有机质存在极显著正相关,与文献[5]实验结果一致,这说明土壤有机质对 Pb、Cd 有直接的控制作用。土壤中有机质含量的高低,控制着土壤中重金属的地球化学行为,它不仅对土地生产力有着重要的意义,而且对土壤中重金属生态效应有着重要的影响^[21]。有机质对重金属移动性和有效性的影响可通过静电吸附和配位/螯合作用来实现,固相有机物能吸附重金属而限制其移动性,但由于拥有氮、氧等有机活性基,可溶性有机物则可能和重金属形成配合物增加了重金属的移动性^[22]。与大多数文献结论不同的是,表3中只有 Pb 的有效态与有机质具有显著相关性,这可能是因为重金属的有效态不仅与有机质相关,还受到 pH 值等理化性质的共同作用。土壤酸碱度(pH)通过影响土壤组分和重金属的电荷特性—沉淀/溶解、吸附/解吸和配位/解离平衡来改变重金属有效性,还可通过微生物活性间接影响重金属有效性^[22-24]。本研究区有效态 Pb 与 pH 值呈显著负相关,与文献[5]结论一致。

表3 重金属有效态与土壤理化性质和重金属全量之间的相关性分析结果

Table 3 The correlation between bioavailability of heavy metals with total content and the physical-chemical properties of soil

元素	Pb 全量	Cu 全量	Zn 全量	Cd 全量	有效态 Cu	有效态 Zn	有效态 Pb	有效态 Cd	有机质	pH 值
Pb 全量	1	0.056	0.398 **	0.192	0.007	0.419 **	0.974 **	0.269 *	0.443 **	-0.243
Cu 全量		1	0.082	0.013	0.987 **	0.196	0.062	0.192	0.180	-0.008
Zn 全量			1	0.127	0.054	0.910 **	0.319 *	0.200	-0.027	-0.029
Cd 全量				1	0.010	0.146	0.123	0.365 **	0.433 **	0.148
有效态 Cu					1	0.160	0.015	0.163	0.120	0.007
有效态 Zn						1	0.371 **	0.129	0.082	-0.090
有效态 Pb							1	0.208	0.435 **	-0.280 *
有效态 Cd								1	0.182	-0.149
有机质									1	-0.145
pH										1

注:标注“**”表示在0.01置信水平内相关;标注“*”表示0.05置信水平内相关。

由相关关系分析可知,土壤中的有机质、pH 值对重金属有效态的影响作用大小和方向不同,表明有效态含量并不完全受有机质和 pH 值的影响,还受到重金属全量、土壤类型等因素影响,其中重金属全量是影响较大的因素^[25]。Cu、Pb、Zn、Cd 有效态与其全量之间存在显著相关性,其中前三者相关系数 $R > 0.9$,Cd 的相关性最低;Pb、Zn 之间存在极显著相关性,并且 Pb 全量与有效态 Zn、Zn 全量与有效态 Pb 之间互为相关性,说明它们可能具有同源性或伴生关系^[26-27]。

2.4 重金属全量对有效态的影响

土壤重金属全量是重金属有效态的重要影响因素^[25],不同重金属由于性质不同,全量对有效态的影响也不尽相同。本文将土壤中 Cu、Pb、Zn、Cd 全量与各元素有效态提取率(即有效态 Cu、Pb、Zn、Cd 占全量的比重)进行相关性分析,以研究重金属全量对有效态提取率的影响,结果如图 2 所示。Cu 全量与有效态 Cu 提取率之间呈 V 字型,在低浓度时,有效态 Cu 提取率与全量之间呈负相关,随着 Cu 全量浓度的增大,有效态 Cu 提取率随之增大。当 Zn

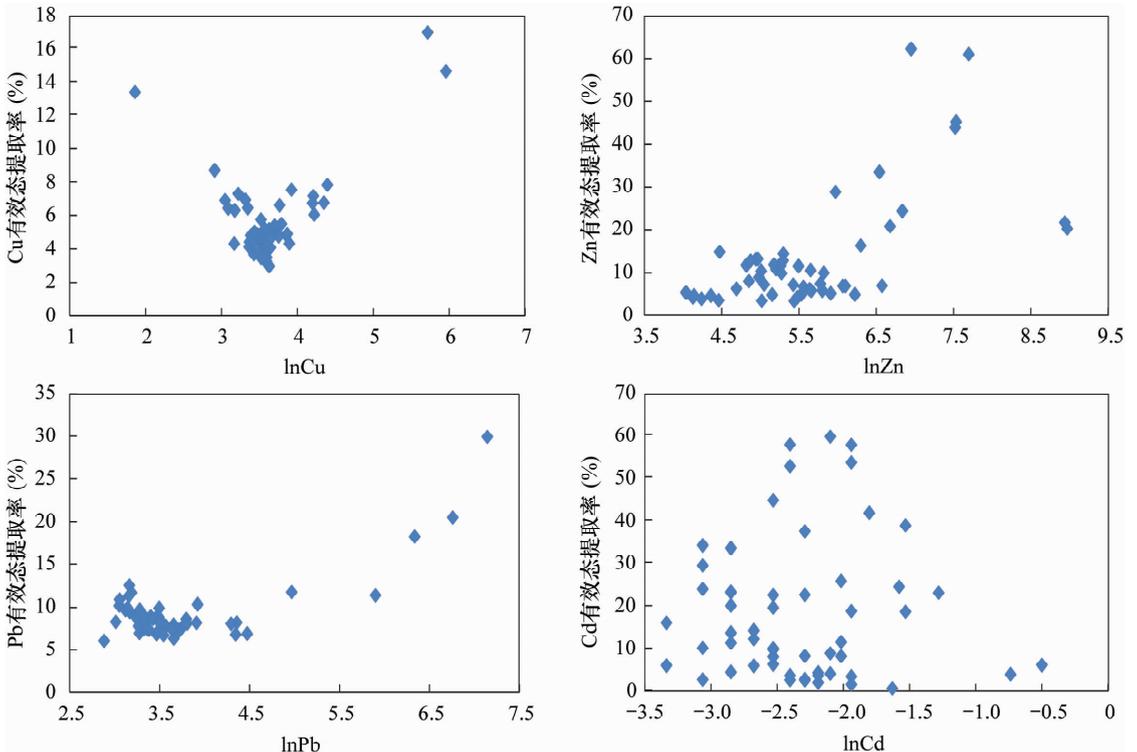


图2 土壤中重金属全量与提取率的关系

Fig. 2 The relationship between the total heavy metals in soil and their extraction efficiency

全量低于 300 mg/L 时,有效态 Zn 提取率保持在 20% 以下;当 Zn 全量大于 300 mg/kg 时,有效态 Zn 提取率与全量呈正相关。根据《土壤环境质量标准》(GB15618—1995),Zn 环境质量标准限值为 300 mg/kg。因此,使用 TCLP 提取 Zn 有效态可以评价土壤中 Zn 的环境污染情况。由于 Pb、Zn 都是植物生长必要元素,且两者具有伴生现象,Pb 与 Zn 情况相似。当 Pb 全量小于 80 mg/kg,有效态 Pb 提取率小于 15%;当 Pb 全量大于 80 mg/kg 时,有效态 Pb 提取率随着全量的增大而增大。因此,可以使用 TCLP 法将土壤重金属全量与有效态进行量化。而由于 Cd 的迁移性强,Cd 全量与有效态 Cd 提取率无相关性。

3 结论

在本研究区域的土壤中,Zn 是造成污染的重要原因,其次是 Pb,在重污染区域存在 Zn、Pb 的复合污染,Zn 污染主要来源于镀锌厂、金属制品厂和电镀厂。Pb、Zn 之间存在极显著相关性,并且两种元素的全量与有效态之间互为相关性,说明它们可能具有同源性或伴生关系。土壤中重金属全量与重金属有效态提取率的相关分析进一步表明,当 Zn 浓度达到环境质量标准限值(300 mg/kg)时,有效态 Zn 提取率会随着 Zn 全量的增大而显著增大;Pb 浓度超过 80 mg/kg 时,有效态 Pb 提取率与 Pb 全量也呈正相关,这可能是因为 Zn、Pb 全量大于环境容量时有效态含量主要受到了全量的影响,此观点尚未见相关文献有类似的报道。

本研究分别使用土壤重金属全量和 TCLP 法提取的重金属有效态进行生态风险评价,两种评价结果相似但略有差异,采用 TCLP 法提取的重金属有效态在一定程度上可以判断土壤的重金属污染情况,这种评价土壤重金属生态风险的方法可以在全国范围内各类土壤基质中进行推广,但在评价标准方面仍需进一步的研究。

4 参考文献

[1] 余忠,胡学玉,刘伟,等.武汉市城郊蔬菜种植区重金属积累特征及健康风险评价[J].环境科学研究,2014,27(8):881-887.
Yu Z, Hu X Y, Liu W, et al. Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Suburban Agricultural Areas of Wuhan, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(8): 881-877.

[2] 马建华,马诗院,陈云增.河南某污灌区土壤-作物-人发系统重金属迁移与积累[J].环境科学学报,2014,34(6):1517-1526.
Ma J H, Ma S Y, Chen Y Z. Migration and Accumulation of Heavy Metals in Soil-Crop-Hair System in a Sewage Irrigation Area, Henan, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(6): 1517-1526.

[3] Navee D L, Hashmi M Z, Yu Chunna, et al. Risk Assessment of Heavy Metals Pollution in Agricultural Soils of Silingreservoirwatershed in Zhejiang Province, China [J]. BioMed Research International, 2013, 2013: 1-10.

[4] 周启星,黄国宏.环境生物地球化学及全球环境变化[M].北京:科学出版社,2001.
Zhou Q X, Huang G H. Environmental Biogeochemistry and Global Environmental Change [M]. Beijing: Science Press, 2001.

[5] 张江华,王葵颖,李皓,等.陕西潼关金矿区土壤 Pb 和 Cd 生物有效性的影响因素及其意义[J].地质通报,2014,33(8):1188-1195.
Zhang J H, Wang K Y, Li H, et al. Factors Affecting Bioavailability of Heavy Metal Elements Pb and Cd in Soil of the Tongguan Gold Ore District and Their Significance [J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(8): 1188-1195.

[6] 陈东东,童土唐.2种分步浸提方法对土壤种 Cr 形态提取效果的比较[J].环境工程学报,2014,8(9):4022-4026.
Chen D D, Tong S T. Comparative Assessment of Two Sequential Chemical Extraction Schemes for Fraction of Chromium in Polluted Soil [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(9): 4022-4026.

[7] Chang E E, Chang P C. Comparisons of Metal Leachability for Various Wastes by Extration and Leaching Methods [J]. Chemosphere, 2001, 45: 91-99.

[8] Bilge A, Mehmet A Y. Remediation of Lead Contaminated Soils by Stabilization/Solidification [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 133: 253-263.

[9] 孙叶芳,谢正苗,徐建明,等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险 [J]. 环境科学, 2005, 26(3): 152-156.
Sun Y F, Xie Z M, Xu J M, et al. Assessment of Toxicity of Heavy Metal Contaminated Soils by Toxicity Characteristic Leaching Procedure [J]. Environmental Science, 2005, 26(3): 152-156.

[10] 刘春早,黄益宗,雷鸣,等.重金属污染评价方法(TCLP)评价资江流域土壤重金属生态风险[J].环境化学,2011,30(9):1582-1589.

- Liu C Z, Huang Y Z, Lei M, et al. Assessment of Ecological Risks of Heavy Metal Region by Toxicity Characteristic Leaching Procedure [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(9): 1582 - 1589.
- [11] 许超, 夏北成. TCLP 法评价酸性矿山废水污染稻田土壤重金属的生态风险[J]. 生态环境, 2008, 17(6): 2264 - 2266.
- Xu C, Xia B C. Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Paddy Soils Contaminated by Acid Mine Drainage with Toxicity Characteristic Leaching Procedure [J]. Ecology and Environment, 2008, 17(6): 2264 - 2266.
- [12] Sun Y F, Xie Z M, Li J, et al. Assessment of Toxicity of Heavy Metal Contaminated Soils by the Toxicity Characteristic Leaching Procedure [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2006, 28: 73 - 78.
- [13] 陈杰华, 王玉军, 王汉卫, 等. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 645 - 648.
- Chen J H, Wang Y J, Wang H W, et al. Assessment of Remediation of Soil Heavy Metals with Nano-particle Hydroxyapatite by Toxicity Characteristic Leaching Procedure [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(4): 645 - 648.
- [14] 陈建军, 俞天明, 王碧玲, 等. 用 TCLP 和形态法评估含磷物质修复铅锌矿污染土壤的效果及其影响因素[J]. 环境科学, 2010, 31(1): 185 - 191.
- Chen J J, Yu T M, Wang B L, et al. Evaluation of Phosphate-containing Amendments on Remediation Effect and Influential Factors in a Lead/Zinc Mining Tailings Contaminated Soil Using TCLP and Forms [J]. Environmental Science, 2010, 31(1): 185 - 191.
- [15] 韩君, 徐应明, 温兆飞, 等. 重庆某废弃电镀工业园农田土壤重金属污染调查与生态风险评价[J]. 环境化学, 2014, 33(3): 432 - 440.
- Han J, Xu Y M, Wen Z F, et al. Investigation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Agriculture Soil of an Abandoned Electroplating Industrial Park of Chongqing, China [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(3): 432 - 440.
- [16] 中国环境监测总站编著. 土壤元素的近代分析方法 [M]. 北京: 中国环境出版社, 1992.
- China National Environmental Monitoring. The Modern Analysis Methods of Soil Elements [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1992.
- [17] 中国环境监测总站编著. 全国土壤污染状况调查样品分析测试技术规定 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2009.
- China National Environmental Monitoring. Test Technical Regulations on the Soil Pollution Condition Investigation Samples [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 2009.
- [18] 陈静, 孙琴, 姚羽, 等. DGT 和传统化学法比较研究复合污染土壤中 Cd 的生物有效性[J]. 环境科学研究, 2014, 27(10): 1172 - 1179.
- Chen J, Sun Q, Yao Y, et al. Comparison of DGT Technique with Traditional Methods for Evaluating Cadmium Bioavailability in Soils with Combined Pollution [J]. Research of Environmental Science, 2014, 27(10): 1172 - 1179.
- [19] 王吉秀, 祖艳群, 李元. 镉锌交互作用及生态学效应研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(增刊): 256 - 260.
- Wang J X, Zu Y Q, Li Y. The Interaction of Cadmium and Zinc and Its Ecological Effects [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(Supplement): 256 - 260.
- [20] 张思冲, 胡海清, 张敏, 等. 大庆城郊湿地沉积物重金属污染评价[J]. 农业资源与环境科学, 2007, 23(3): 386 - 391.
- Zhang S C, Hu H Q, Zhang M, et al. Contamination Estimate of Heavy Metals in Sediments of Suburb Wetland in Daqing [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2007, 23(3): 386 - 391.
- [21] Pyatt F B, Pyatt A J, Walker C, et al. The Heavy Metal Content of Skeletons from an Ancient Metalliferous Polluted Area in Southern Jordan with Particular Reference to Bioaccumulation and Human Health [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2005, 60: 295 - 300.
- [22] 骆永明编著. 土壤环境与生态安全 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- Luo Y M. Soil Environment and Ecological Security [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [23] 杨忠芳, 陈岳龙, 钱薰, 等. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 252 - 260.
- Yang Z F, Chen Y L, Qian X, et al. A Study of the Effect of Soil pH on Chemical Species of Cadmium by Simulated Experiments [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(1): 252 - 260.
- [24] 莫争, 王春霞, 陈琴, 等. 重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 在土壤中的形态分布和转化[J]. 农业环境保护, 2002, 21(1): 9 - 12.
- Mo Z, Wang C X, Chen Q, et al. Form Distribution and Transformation of Heavy Metals of Cu, Pb, Zn, Cr and Cd [J]. Agro-environmental Protection, 2002, 21(1): 9 - 12.

- 9-12.
- [25] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报,2009,18(4):1266-1273.
- Zhong X L,Zhou S L,Huang M L,et al. Chemical form Distribution Characteristic of Soil Heavy Metals and Its Influencing Factors [J]. Ecology and Environmental Sciences,2009,18(4):1266-1273.
- [26] 程芳,程金平,桑恒春,等. 大金山岛土壤重金属污染评价及相关性分析[J]. 环境科学,2013,34(3):1062-1066.
- Cheng F,Cheng J P,Sang H C,et al. Assessment and Correlation Analysis of Heavy Metals Pollution in Soil of Dajinshan Island [J]. Environmental Science,2013,34(3):1062-1066.
- [27] 王济,张凌云. 贵阳市表层土壤重金属污染元素之间的相关分析[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版),2006,24(3):33-36.
- Wang J,Zhang L Y. The Relativity between Elements of Heavy Metal Contamination in Surficial Soil of Guiyang [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences),2006,24(3):33-36.

Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Industrial Land and Farmland Soils of Tianjin with Toxicity Characteristic Leaching Procedure

WANG Jing¹, WU Yu-feng¹, WANG Bin¹, ZHANG Lei², WANG Xin¹, ZHAO Yi¹

(1. Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China;

2. School of Management, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) is a currently recognized method by the USA for evaluation of heavy metal pollution in soils, by extracting the effective state of heavy metals in soils to evaluate the degree of heavy metal pollution and ecological risk of the pollution area. In this study, the TCLP method was used for extracting the effective state of heavy metals in industrial land and farmland in Tianjin. The total heavy metals and the effective state of heavy metals were measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS), respectively. Single Pollution Index and Comprehensive Pollution Index were used for the ecological risk assessment of heavy metal. Results show that Zn is the primary pollutant, which comes from galvanizing and metal products factories, and electroplating plants. Secondary to Zn pollution is the Pb and Cu pollution but no pollution of Cd. Pb and Zn may have the same source or alternatively Pb is associated with Zn. Most of the soil is safe with heavy metal pollution rates of less than 30%, but the farmland is slightly polluted by Zn. Total heavy metals is the main influence for the effective state of heavy metal. When Zn concentration is more than the environmental quality standard limits (300 mg/kg) and Pb concentration is more than 80 mg/kg, effective states of Zn and Pb show a positive correlation with total metals. Therefore, TCLP method can be used to quantify the total and effective state of heavy metals in soil.

Key words: toxicity characteristic leaching procedure (TCLP); soil; bioavailability of heavy metals; ecological risk assessment