

刘崴,胡俊栋,路国慧. 石门雄黄矿区砷污染水平及风险评价[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2020,35(4): 96-102. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2020.04.014

Liu W, Hu J D, Lu G H. Assessment of Arsenic Contamination and Risk in Shimen Realgar Mine [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2020,35(4): 96-102. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2020.04.014

# 石门雄黄矿区砷污染水平及风险评价

刘崴\*,胡俊栋,路国慧

(国家地质实验测试中心,北京 100037)

**摘要:**以湖南石门雄黄矿区为研究区域,共采集水样品7个,土壤表层样品23个,采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)对所采集的水样品和土壤样品中的As形态进行了分析研究,并分别利用单因子指数法和生态风险指数法评价了研究区土壤中的As污染程度和生态危害风险.结果表明:流经矿区的黄水河样品中As的含量明显远远高于不流经矿区的水样品中的As含量,水样品中的As主要以As<sup>5+</sup>形态存在,所占平均比例为96.5%;修复后土壤中的As含量比原污染土壤中的As含量明显降低,修复后土壤中的生物可利用As占21.2%~54.0%,含量范围为3.52~24.90 μg/g;原污染土壤中的生物可利用As占12.6%~80.3%,含量范围为37.7~2 578.6 μg/g,土壤中的生物可利用As主要以无机As(As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>)形态存在且As<sup>5+</sup>的含量大于As<sup>3+</sup>;原污染土壤中的As污染程度远大于修复后土壤,修复后土壤中的As多属于轻度污染.

**关键词:**砷;形态;矿区;污染评价

**中图分类号:**X132

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-9102(2020)04-0096-07

## Assessment of Arsenic Contamination and Risk in Shimen Realgar Mine

Liu Wei, Hu Jundong, Lu Guohui

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** A total of 7 water samples and 23 top soils were collected from Shimen realgar mine in Hunan province. The speciation of arsenic in water and soil samples were analyzed using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. The degree of arsenic contamination and the risk of ecological hazard in the soil of the study area were evaluated using the single factor index and the ecological risk index. The results indicated that the concentration of arsenic in the yellow river water samples flowing through the mining area is significantly higher than that in the water samples that do not flow through the mining area. The speciation of arsenic in the water samples is mainly As<sup>5+</sup>, accounting for 96.5%. The content of arsenic in the remediated soil is significantly lower than that in the original contaminated soil. The bioavailable arsenic in the remediated soil account for 21.2%~54.0%, range from 3.52 to 24.90 μg/g. The bioavailable arsenic in the original contaminated soil accounted for 12.6%~80.3%, ranging from 37.7 to 2 578.6 μg/g. The bioavailable arsenic in soil mainly exist in the form of inorganic arsenic (As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>) and the content of As<sup>5+</sup> is higher than that of As<sup>3+</sup>. The arsenic pollution of original contaminated soil was much greater than that of the remediated soil, and the arsenic pollution of the remediated soil is mostly mild.

收稿日期:2019-09-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41301565);中国地质科学院基本科研业务费项目资助(CSJ202014);中国地质大调查项目资助(DD20190589)

\*通信作者,E-mail: hattieliu@126.com

**Keywords:** arsenic; speciation; mining area; pollution assessment

砷(As)是一种普遍存在于自然界中具有较强毒性和致癌性的污染物,被国际癌症研究机构(IARC)列为第一类明确致癌物<sup>[1-2]</sup>。As的毒性大小与其在环境中的赋存形态密切相关。目前已知的As形态主要有无机态As( $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ )和有机态As,有机态As包括砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)等,通常无机态As的毒性大于有机态As<sup>[3-4]</sup>。矿产的开采、冶炼等活动会直接导致周边水、土壤等环境基体中As的污染,并通过食物链造成As的富集,从而直接危害人类健康,成为引人关注的环境问题<sup>[5-7]</sup>。

湖南石门雄黄矿是亚洲最大的雄黄矿,拥有1500余年的历史。由于该矿产资源的开采、冶炼以及含As废水、废气的排放和废渣处置不当等活动,造成对周边水、土壤、农作物等生态环境的严重As污染,对当地人体健康和生态环境造成了恶劣的影响,从而直接危害了当地居民的生产生活活动<sup>[8-9]</sup>。鉴于此,20世纪80年代起国家已经全面停止了该矿区砷霜的生产,但As矿的开采和冶炼活动已经对当地土壤、农作物以及人体健康造成了不同程度的污染和危害。由此,2014年国家开始对湖南石门污染矿区进行全面整治和修复工作<sup>[10]</sup>。

本文重点对石门雄黄矿区原污染土壤、修复后土壤和流经矿区的黄水河样品中的As含量及赋存形态进行分析研究。以往土壤的元素形态分析多采用顺序提取的方法<sup>[11-12]</sup>,但该方法所获取的元素形态仍为元素总量信息,无法明确元素的具体存在形态,进而无法准确评价元素对生态环境的影响。因此,本工作采用HPLC-ICP-MS联用技术对土壤和黄水河样品中的As元素进行形态分析研究,从而对准确评价当地As污染状况及生态风险具有重要意义<sup>[13]</sup>。同时,本文采用单因子指数法和Hakanson潜在生态风险指数法对原污染土壤和修复后土壤中的As进行了污染及生态风险评价,为该地区污染修复工作提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集与处理

#### 1.1.1 样品采集

湖南石门雄黄矿区及周边地区为本研究工作的主要研究区域,研究区所处地理位置及采样点分布如图1所示。该研究区域地形主要以山地为主,水样品主要采自该区域内的黄水河,该河流为研究区内主要水系,其自西向东横贯矿区<sup>[14]</sup>。本研究采集的样品主要包括雄黄矿区及周边地区的表层土壤样品,其中土壤样品尽量选取农田土壤。考虑当地地形,以雄黄矿区周边农田土壤为主要研究区,共设置15个采样点,每两个采样点之间的直线距离不少于500 m。雄黄矿区周边地区以村庄为单位,每村随机选取一个农田土壤为采样点,共设置8个采样点。水样品共计7个,其中雄黄矿区沿黄水河水流方向设置5个采样点,不经矿区黄水河分支设置2个采样点(图1b)。

#### 1.1.2 样品预处理

土壤样品经过初检剔除动植物残渣后置于室内阴凉处阴干。根据分析测试要求,采用玛瑙研磨对样品进行研磨并过网孔直径74  $\mu\text{m}$ 的尼龙筛后置于阴凉干燥处储存备用。水样品在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下冷冻保存备用。

### 1.2 样品分析与测定

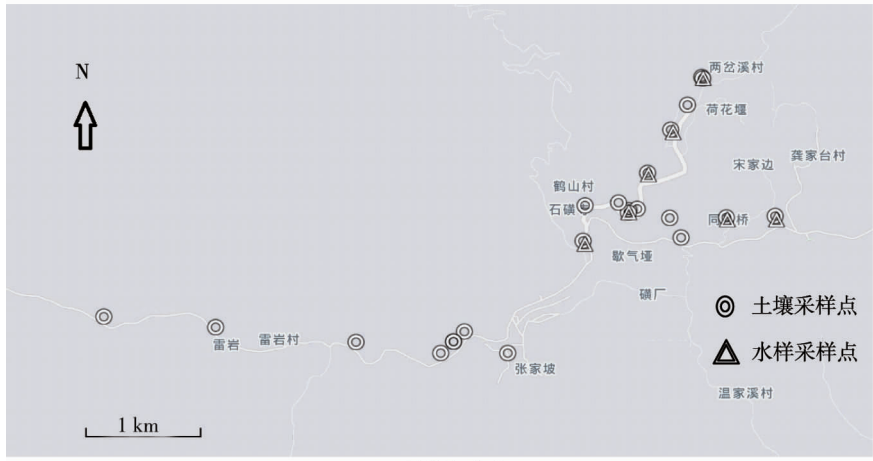
#### 1.2.1 土壤与水样品总As浓度的测定

土壤总As浓度的测定方法参见国家标准GB/T 14506.30—2010<sup>[15]</sup>。准确称取25 mg土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入硝酸0.5 mL,氢氟酸1 mL,盖上盖然后放入不锈钢钢套内,拧紧钢套盖。将钢套放入烘箱,在 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下密封消解24 h后自然冷却,取出内罐,打开盖置于电热板上加热蒸发至近干,再加入0.5 mL硝酸蒸发近干,重复此操作步骤一次。加入5 mL硝酸(1+1),再次密封,放入烘箱中,于 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热3 h。冷却后取出内罐,将溶液定量转移到塑料瓶中,用超纯水称重稀释定容至25.00 g,摇匀。此溶液直接用于ICP-MS测定。

水样品经0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后直接上ICP-MS测定总As含量。



(a) 研究区所处地理位置



(b) 采样点分布

图 1 研究区所处地理位置及采样点分布

### 1.2.2 土壤与水样品中 As 形态的测定

土壤中 As 形态分析方法<sup>[16-17]</sup>:准确称取 0.100 0 g 样品于 10 mL 离心管中,加入 5 mL 提取剂(5 mmol/L  $K_2HPO_4$ +5 mmol/L  $KH_2PO_4$ +0.5% (m/v) NaDDC), 盖上盖在 60 ℃ 条件下水浴 4 h, 离心 15 min (4 000 r/min), 取上清液, 向余下的样品中再加入 3 mL 提取剂, 混匀, 于 60 ℃ 条件下水浴 2 h, 离心, 取上清液并与之前上清液混合称重定容到 25.00 g, 样品经 0.22 μm 滤膜过滤后上 HPLC-ICP-MS 测定.

水样品经 0.22 μm 滤膜过滤后直接上 HPLC-ICP-MS 测定 As 形态<sup>[18]</sup>.

### 1.2.3 质量控制和质量保证

选用国家标准物质 GBW07403, GBW07404 进行土壤样品在消解和检测过程中的质量控制, 同时所有样品测定过程中每 10 个样品插入 1 个控制样进行检验校正.

## 1.3 评价方法

本工作主要采用单因子污染指数法和潜在生态风险指数法对 As 进行污染及生态风险评价.

### 1.3.1 单因子污染指数法

单因子污染指数法是一种常用的对土壤单一元素污染评价的方法,  $P_i$  为土壤中污染物  $i$  的污染指数. 土壤重金属单项污染指标污染分级标准: 实测值 < 背景值, 清洁;  $P_i < 1$ , 尚清洁;  $1 \leq P_i < 2$ , 轻度污染;  $2 \leq P_i < 3$ , 中度污染;  $P_i \geq 3$ , 重度污染.

### 1.3.2 土壤潜在生态风险评价

潜在生态风险指数法是瑞典科学家 Hakanson 于 1980 年提出的,是评价重金属潜在生态风险的一种相对快速、简单的方法<sup>[19]</sup>.本工作采用该方法对研究区的土壤 As 进行潜在生态风险系数评估, $E_r$  为污染元素  $r$  的潜在生态风险指数.根据潜在生态风险指数可将土壤污染分为如下几级: $E_r < 40$ ,低潜在生态风险; $40 \leq E_r < 80$ ,中等潜在生态风险; $80 \leq E_r < 160$ ,中高等潜在生态风险; $160 \leq E_r < 320$ ,高等潜在生态风险; $E_r > 320$ ,极高等潜在生态风险.

### 1.3.3 数据处理

本研究中数据分析采用 Origin 和 Excel 等完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 研究区水体样品中 As 含量及形态赋存特征

本研究主要选取了 5 个流经矿区的黄水河采样点及不经矿区的 2 个采样点进行水体样品中 As 含量及赋存形态的分析研究.实验结果如表 1 所示,从表 1 中的结果可以看出:所检测水样中的总 As 浓度为 7.94~887.00  $\mu\text{g/L}$ ,总 As 含量与国家饮用水卫生标准(0.01 mg/L, GB 5749—2006)相比所研究水样品中 As 浓度最高超标 88.7 倍.流经矿区的黄水河样品中 As 含量明显远远高于不流经矿区的水样品 As 含量.不流经矿区的黄水河 SM-3 中的 As 含量达到国家饮用水卫生标准,说明矿区 As 的开采对该区域的地表径流水中的 As 含量有明显的影响.SM-7 水样采样点为山上流下的水,其 As 含量远低于流经矿区黄水河中的 As 含量,但仍为国家饮用水标准的 3.3 倍,其 As 含量超标可能是山上泉水自上而下流动过程中有其他 As 的污染造成.

表 1 黄水河样品中的 As 含量及赋存形态

样品编号	采样点描述	$\mu\text{g/L}$				
		As <sup>3+</sup>	DMA	MMA	As <sup>5+</sup>	HPLC-ICP-MS
SM-1-W	鹤山村 黄水河	0.30	0.54	<MDL	676.80	677.60
SM-2-W	鹤山村 黄水河	0.45	0.46	<MDL	606.30	607.20
SM-3-W	同福桥 黄水河	1.17	0.48	<MDL	6.29	7.94
SM-4-W	鹤山村 黄水河	<MDL	0.18	<MDL	887.30	887.50
SM-5-W	鹤山村 黄水河	0.47	0.34	<MDL	881.00	881.80
SM-6-W	鹤山村 黄水河	0.41	0.76	<MDL	875.90	877.10
SM-7-W	龚家台 山上水	0.43	0.67	<MDL	32.20	33.30

注:MDL(method detection limit)为方法检出限

采用 HPLC-ICP-MS 联用方法对所采集的水样品中的 As 赋存形态进行了分析检测,研究发现所分析水样品中的 As 主要以 As<sup>5+</sup> 形态存在,所占平均比例为 96.5%.所分析样品中还检测到少量的 As<sup>3+</sup> 和 DMA,部分实际样品的色谱分离图如图 2 所示.途径矿区黄水河中高浓度的 As<sup>5+</sup> 可通过饮水、农业灌溉或者皮肤接触等方式进入食物链,从而造成人体 As 暴露,进而对人体健康造成巨大的潜在危害<sup>[20-21]</sup>.

### 2.2 研究区土壤样品中的 As 含量及生物可利用性

2014 年,湖南省对石门污染矿区开展全面的整治和污染修复工作,重点解决污染矿区内的土壤污染问题.因此,本研究所采集的湖南石门雄黄矿区及周边区域土壤 23 个样品中包括了污染修复后的土壤 8 个,原污染土壤 15 个.研究发现所采集土壤的 As 含量范围为 15.5~3 210.2  $\mu\text{g/g}$ ,其中修复后土壤的 As 含量范围为 14.5~88.5  $\mu\text{g/g}$ ,与我国土壤环境质量三级标准限值(旱地土壤 40  $\mu\text{g/g}$ , GB 15618—1995)相

比,超标率为25%,最高As含量达到该阈值的2.2倍.原污染土壤的As含量范围为127.0~3 210.2  $\mu\text{g/g}$ ,与我国土壤环境质量三级标准限值相比,超标率为100%,最高As含量达到该阈值的80.3倍.污染修复后土壤中的As含量较原污染土壤中的As含量有了明显的改善.原污染土壤与修复后土壤As含量如图3所示.

对所采集的土壤样品中的As形态进行了分析测定,采用磷酸盐溶液作为As形态分析提取剂,所提取出的As形态主要为水溶性或植物可利用的As形态,所采集土壤样品中生物可利用As含量如图4所示.研究表明:所分析土壤样品中水溶性或植物可利用的As含量范围为3.52~2 578.60  $\mu\text{g/g}$ ,主要占总As含量的12.6%~80.3%;修复后土壤中水溶性或植物可利用As占21.2%~54.0%,含量范围为3.52~24.90  $\mu\text{g/g}$ ,符合我国土壤环境质量三级标准限值;原污染土壤中水溶性或植物可利用As占12.6%~80.3%,含量范围为37.7~2 578.6  $\mu\text{g/g}$ ,与我国土壤环境质量三级标准限值相比,超标率为93.3%,最高As含量达到该阈值的64.5倍;原污染土壤中水溶性或植物可以用As含量仍然较高,对植物生长及周边水资源具有潜在的危害作用.

研究发现土壤中水溶性或植物可利用As主要以无机As( $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ )形态存在,占植物可利用总As的93%以上,部分样品中提取出少量的MMA,含量范围为0.02~0.67  $\mu\text{g/g}$ .提取出的无机As形态中主要以 $\text{As}^{5+}$ 存在,占所提取的总无机As含量的74.7%以上,说明土壤中As主要以 $\text{As}^{5+}$ 的形态进入植物体内.生物可利用As中高含量的无机As在降雨、灌溉等自然条件和人为影响作用下对周边环境及人体健康造成直接的威胁.

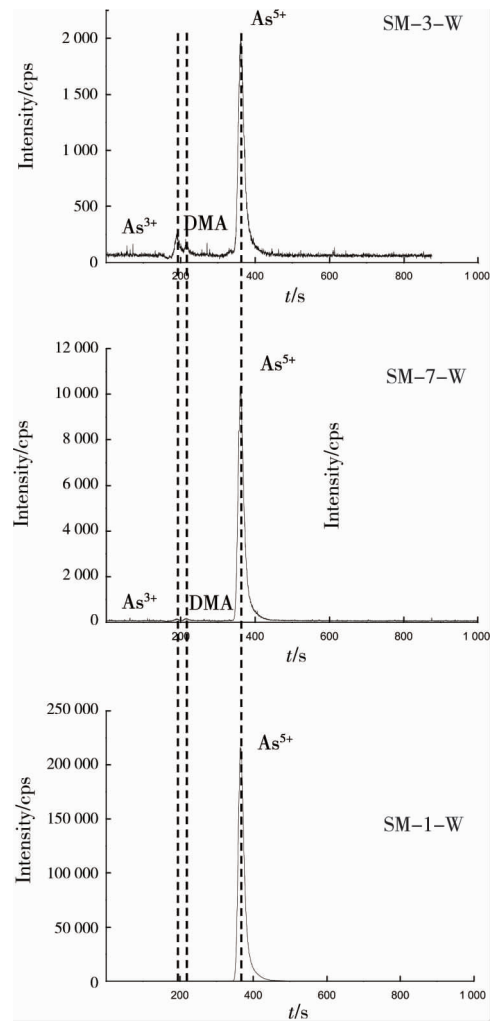


图2 湖南石门水样品中的As形态HPLC-ICP-MS色谱分离

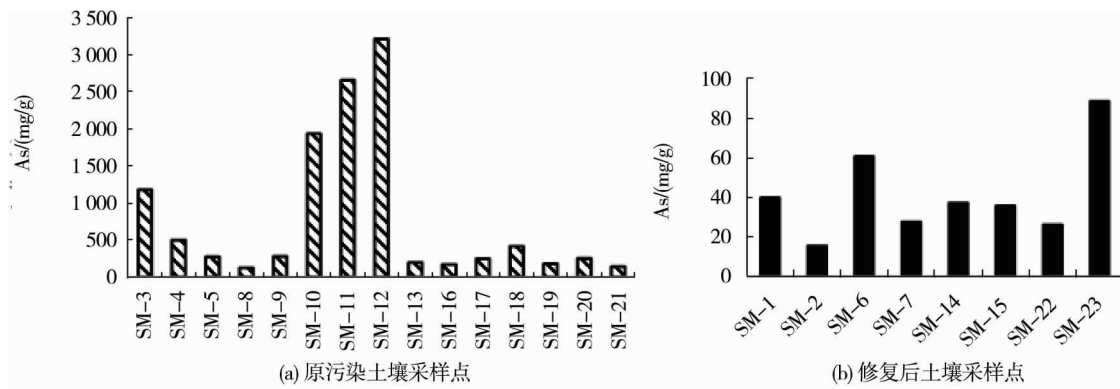


图3 原污染土壤与修复后土壤样品的As总量

### 2.3 土壤与水样品中不同形态As之间相关性分析

所采集的7个水样品分别配套采集了其河边的土壤样品.经相关性分析,土壤与水样品中的 $\text{As}^{5+}$ 与总As之间存在显著的线性相关关系,相关系数分别为0.926 6和0.999 9( $P < 0.05$ ),说明水样品中的As主要来源于土壤.土壤样品中 $\text{As}^{3+}$ 与 $\text{As}^{5+}$ 及总As存在的线性相关关系不是很显著,相关系数分别为0.573, 0.655.水样品中 $\text{As}^{3+}$ 与 $\text{As}^{5+}$ 及总As存在的线性相关关系不是很显著,相关系数分别为0.680, 0.679,水样品中均检测到部分有机As(DMA)的存在,但经相关性分析,与其他无机As形态和总As均不存在线性相关关系.

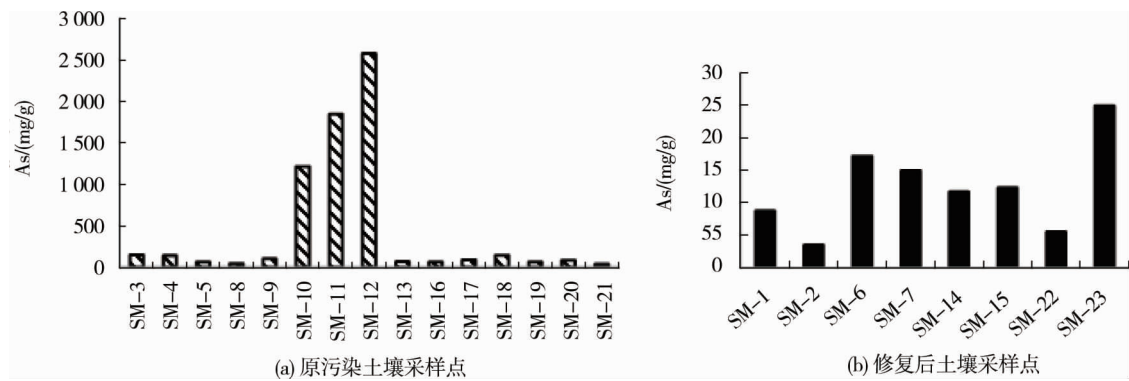


图4 原污染土壤与修复后土壤样品生物可利用As含量

## 2.4 研究区土壤As单因子污染评价及生态风险评价

经相关分析,修复后土壤As单项污染指数 $P_{As}$ 的范围为0.99~5.64,其中SM-2采样点属于尚清洁,SM-7和SM-22属于轻度污染,SM-6和SM-23属于重度污染,其他属于中度污染.原污染土壤As单项污染指数 $P_{As}$ 的范围为8.09~204.50,均属于重度污染.说明该地区原污染土壤有很高的生态风险,土地利用十分不安全.

表2为研究区修复后土壤及原污染土壤中As的单项潜在生态风险指数 $E_{As}$ .由表2可知:研究区修复后土壤中As的潜在生态危害程度较低,其潜在生态风险指数 $E_{As}$ 的平均值为26.38,其中87.5%属于轻度污染,12.5%属于中度污染;原污染土壤中As的潜在生态危害程度较高,其潜在生态风险指数 $E_{As}$ 的平均值为499.2,40%属于较强污染,33.3%属于很强污染,26.7%属于极强污染.结果表明修复后土壤的潜在生态风险指数明显降低,有效地降低了土壤中As的生态风险.

表2 研究区土壤中As的潜在生态风险评估

生态风险指数 $E_{As}$	范围	均值	占生态危害程度的比例/%				
			轻度	中度	较强	很强	极强
修复后土壤	9.87~56.38	26.38	87.5	12.5	0	0.0	0.0
原污染土壤	80.89~2 044.70	499.20	0.0	0.0	40	33.3	26.7

## 3 结论

1) 流经雄黄矿区的黄水河样品中As含量明显高于不流经矿区的水样品As含量,且水样品中的As主要以 $As^{5+}$ 形态存在,所占平均比例为96.5%.

2) 雄黄矿区修复后土壤比原污染土壤的As含量明显降低,修复后土壤中生物可利用As占21.2%~54.0%,含量范围为3.52~24.90  $\mu\text{g/g}$ .原污染土壤中生物可利用As占12.6%~80.3%,含量范围为37.7~2 578.6  $\mu\text{g/g}$ .

3) 土壤中生物可利用As主要以无机As( $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ )形态存在且 $As^{5+}$ 含量大于 $As^{3+}$ .原污染土壤的As污染远大于修复后土壤,修复后土壤As多属于轻度污染.

4) 雄黄矿的开采对该区域的地表径流水及土壤中的As含量有明显影响作用,水体中高浓度的 $As^{5+}$ 及土壤中大量生物可利用As可通过皮肤接触、农业灌溉等途径进入食物链,进而对人体健康存在巨大的潜在危害.

## 参考文献:

- [1] Naranmandura H, Bun N, Suzuki K T, et al. Distribution and speciation of arsenic after intravenous administration of monomethylmonothioarsonic acid in rats[J]. Chemosphere, 2010, 81(2):206-213.
- [2] 刘崴,胡俊栋,杨红霞,等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定禽类生物样品中7种砷形态[J].理化检验-化学分册,2017,53(3):299-304.

- [3] 杨芬,谢邵文,韦朝阳,等.HPLC-ICP-MS 联用技术研究甲醇对砷形态分析结果的影响[J].光谱学与光谱分析,2018,38(6):1884-1888.
- [4] Karna R R, Noerpel M, Betts A R, et al. Lead and Arsenic Bioaccessibility and Speciation as a Function of Soil Particle Size [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2017,46(6):1225-1235.
- [5] Liu G, Shi Y, Guan G L, et al. Soil pollution characteristics and systemic environmental risk assessment of a large-scale arsenic slag contaminated site[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020,251:119721.
- [6] Beiyuan J Z, Li J S, Tsang D C W, et al. Fate of arsenic before and after chemical-enhanced washing of an arsenic-containing soil in Hong Kong[J]. *Science of The Total Environment*, 2017(599/600): 679-688.
- [7] Li J, Beiyuan J, Tsang D C W, et al. Arsenic containing soil from geogenic source in Hong Kong: leaching characteristics and stabilization/solidification[J]. *Chemosphere*, 2017,182:31-39.
- [8] 李莲芳,曾希柏,白玲玉,等.石门雄黄矿周边地区土壤砷分布及农产品健康风险评估[J].应用生态学报,2010,21(11): 2946-2951.
- [9] 胡毅鸿,周蕾,李欣,等.石门雄黄矿区 As 污染研究 I——As 空间分布、化学形态与酸雨溶出特性 [J].农业环境科学学报,2015,34(8):1515-1521.
- [10] 陈同斌,杨军,雷梅,等.湖南石门砷污染农田土壤修复工程[J].世界环境,2016(4):57-58.
- [11] 金晓丹,罗栋源,马华菊,等.广西某铅锌矿区土壤镉、铅、砷形态分布对水稻重金属的影响[J].西南农业学报,2018,31(6):1293-1299.
- [12] 陈秋平,胥思勤,孙浩然,等.锑矿区土壤 As 和 Sb 形态分布及生态风险评价[J].地球与环境,2014,42(6):773-778.
- [13] Chen P, Zhang H M, Yao B M, et al. Bioavailable arsenic and amorphous iron oxides provide reliable predictions for arsenic transfer in soil-wheat system[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2019,383: 121160.
- [14] 杨春玲,张运广,胡玉.石门雄黄矿周边地下水质量现状及污染评价[J].北方环境,2011,23(7):53-54.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.硅酸盐岩石化学分析方法:GB/T 14506.30—2010[S]. 2010.
- [16] Georgiadis M, Cai Y, Solo - Gabriele H. Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments [J]. *Environmental Pollution*,2006,141(1):22-29.
- [17] 刘威,杨红霞,胡俊栋,等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中砷形态[J].分析试验室,2015,34(5): 529-532.
- [18] 陈绍占,刘丽萍,杜振霞,等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定畜禽肉制品中八种砷形态化合物 [J].质谱学报,2014,35(4):322-328.
- [19] Zhang Y, Li S, Chen Z, et al. A systemic ecological risk assessment based on spatial distribution and source apportionment in the abandoned lead acid battery plant zone, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018,354:170-179.
- [20] Li Z J, Yang Q C, Yang Y S, et al. Hydrogeochemical controls on arsenic contamination potential and health threat in an intensive agricultural area, northern China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113455.
- [21] Zhang Y, Xu B, Guo Z F, et al. Human health risk assessment of groundwater arsenic contamination in Jinghui irrigation district, China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019,237:163-169.