DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017072407

王小莉,陈志凡,魏张东,等.开封市城乡交错区农田土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J].环境化学,2018,37(3):513-522. WANG Xiaoli, CHEN Zhifan, WEI Zhangdong, et al. Heavy metal pollution and potential ecological risk assessment in agricultural soils located in the peri-urban area of Kaifeng City[J].Environmental Chemistry,2018,37(3):513-522.

开封市城乡交错区农田土壤重金属污染及 潜在生态风险评价*

王小莉^{1,2} 陈志凡^{1,2**} 魏张东^{1,2} 范礼东^{1,2} 张新胜^{1,2} 裴锦程^{1,2}

(1.河南大学资源与环境研究所,开封,475004;2.河南省高校重点学科环境变化与水土污染防治开放实验室,开封,475004)

摘 要用 200 m×200 m 网格布点法采集开封市城乡交错区表层土壤样品 259 个.采用 ICP-MS 测定了土壤 重金属(Cd、Pb、Cu、Ni、Zn 和 Cr)含量,原子荧光法测定了土壤中 Hg 和 As 含量.分别采用污染负荷指数(PLI) 和潜在生态风险指数(RI)评价土壤重金属污染程度和潜在生态风险水平,应用 IDW 空间插值法分析土壤重 金属污染和潜在生态风险空间分布,并对重金属的来源进行讨论.结果表明:(1)开封市城乡交错区表层土壤 8 种重金属元素 Cd、Hg、Pb、As、Cu、Ni、Zn 和 Cr 的平均含量分别为 1.43、0.37、40.77、7.13、33.92、25.28、180.23、 49.00 mg·kg⁻¹.(2)各样点 8 种元素平均 PLI 为 1.93,总体上属于轻度污染。其中 Cd 和 Hg 为重度污染,Zn、Pb 和 Cu 为轻度污染,Ni、Cr 和 As 处于无污染状态.各样点 8 种元素平均 RI 为 765.50,属于很强生态风险.其中 Cd 和 Hg 处于极强和很强风险,其余元素为轻微风险.(3) PLI 的分布与 RI 的分布有些相似,高值区位于炼锌 厂、化肥厂和化肥河(HF 河)临近区域,低值区位于研究区东北部包括开封火电厂周边,总体呈由东北向西南 递增的趋势.(4) Cd 和 Hg 既是主要的污染因子又是主要的生态风险因子,其来源主要与炼锌厂和化肥厂的废 水排放与污水灌溉、烟尘沉降、交通污染以及农业等人类活动有关.

关键词 开封市,城乡交错区,重金属,潜在生态风险, IDW 插值.

Heavy metal pollution and potential ecological risk assessment in agricultural soils located in the peri-urban area of Kaifeng City

WANG Xiaoli^{1,2} CHEN Zhifan^{1,2**} WEI Zhangdong^{1,2} FAN Lidong^{1,2} ZHANG Xinsheng^{1,2} PEI Jincheng^{1,2}

(1. Institute of Natural Resources and Environment, Henan University, Kaifeng, 475004, China;

2. Henan Open Laboratory for Key Subjects of Environmental Change and Water-Soil Pollution Control,

Henan University, Kaifeng, 475004, China)

Abstract: Samples of topsoils (n = 259) were collected from a Peri-urban area of Kaifeng city in Henan province using a 200 m × 200 m grid method. Metal concentrations in the soils were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for Cd, Zn, Cu, Pb, Ni

Corresponding author, Tel:15137845039, E-mail:chenzhf0604@163.com

²⁰¹⁷年7月24日收稿(Received: July 24, 2017).

^{*}国家自然科学基金(41301336),河南省高等学校青年骨干教师项目(2015GGJS-016),河南省科技攻关项目(172102110007)和河南省高校科技创新团队(16IRTSTHN012)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41301336), Foundation for University Key Teacher by the Ministry of Education of Henan Province (2015GGJS-016), Key Scientific and Technological Project of Henan Province (172102110007) and Program for Innovative Research Team (in Science and Technology) in University of Henan Province (16IRTSTHN012).

^{* *} 通讯联系人, Tel:15137845039, E-mail:chenzhf0604@163.com

and Cr and atomic fluorescence spectormetry (AFS) for As and Hg. Pollution load index(PLI) and potential ecological risk index (RI) were applied to evaluate pollution load and the potential ecological risk of the heavy metals in topsoils. Spatial distribution of PLI and RI were analyzed using IDW spatial interpolation, and their pollution sources were discussed. The results show that average contents of Cd, Hg, Pb, As, Cu, Ni, Zn and Cr in the topsoils of the Peri-urban area in Kaifeng City are 1.43, 0.37, 40.77, 7.13, 33.92, 25.28, 180.23 and 49.00 mg·kg⁻¹, respectively. The average PLI of the eight elements is 1.93, which is light pollution in general. However, Cd and Hg were heavily polluted, and Zn, Pb and Cu were slightly polluted, while Ni, Cr and As had not been polluted. The average RI was 765.50, which belongs to the very strong ecological risk. Cd and Hg are especially strong, and the potential risk of the other elements are lower. PLI and RI show similar spatial distribution. Their high value area is located near chemical fertilizer plant, Zinc smelting plant and HF River, and the low value area is located in the northeastern part of the study area, including Kaifeng thermal power plant. Generally, PLI and RI presented an increasing trend from the northeast to the southwest. Cd and Hg are not only the main pollution factors, but also the primary ecological risk factors, which are related to wastewater discharge, sewage irrigation and dry-wet deposition from zinc smelting plants and chemical fertilizer plants, as well as traffic emission and agriculture activities.

Keywords: Kaifeng city, peri-urban areas, heavy metals, potential ecological risk, IDW interpolation.

城乡交错区位于城市中心与其外围农业区的过渡区域,其与城市交界,交通便利,因此城乡农业是 我国农业的重要组成部分.然而该区域同时是工厂企业、城市交通要道、城市垃圾放置的密集区,易受工 矿"三废"、交通、生活废弃物、农药肥料等重金属污染源的影响.相关研究表明^[16],城乡交错区或结合带 土壤存在重金属不断富集甚至严重污染的现象,致使该区域的农田土壤面临由重金属污染造成的潜在 生态风险.潜在生态风险评价是由 Hakanson^[7]提出的用于评价水体沉积物的潜在生态风险,一些学者将 其引入到土壤重金属污染的潜在生态风险评价.Ekeocha 等^[8]选取潜在生态风险指数(PERI)探讨了尼 日利亚 Abuja 地区 3 个村的土壤重金属污染程度,结果表明 Apo 村潜在生态风险指数(PERI)撮高; Mamut 等^[9]分析了中国西北地区拉什哈尔-巴格拉什绿洲农田土壤重金属的污染负荷指数(PLI)和潜 在生态风险指数(RI)空间分布,表明研究区平均 PLI 污染程度较高,平均 RI 较低.另外,毛平平等^[10]运 用污染负荷指数法和潜在生态危害指数法评价了泉州市主要工业区土壤重金属污染.王莹等^[11]采用潜 在生态危害指数法评价了我国 43 个大中城市土壤重金属污染.甘国娟等^[12]采用单因子污染指数法和潜 在生态风险评价法分析了湘中某冶炼区农田土壤重金属污染程度与潜在生态风险.

然而,现有的潜在生态风险评价在风险等级划分标准上没有考虑参评重金属种类和毒性大小,有些 学者^[13-15]虽然调整了单项生态风险指数(E)和综合潜在生态风险指数(RI)的分级标准,但没有给出调 整方法,具有一定的随意性,且彼此不甚一致,影响了评价结果的可靠性.因此,本研究以河南省开封市 城乡交错区农田土壤为例,采用污染负荷指数法(PLI)评价土壤重金属污染程度,采用综合潜在生态风 险指数(RI)并对其分级标准进行调整开展潜在生态风险评价,使其更好地反映研究区 8 种土壤重金属 污染的综合潜在生态风险,对其他区域土壤重金属的潜在生态风险指数分级调整方法提供可操作性的 参考,并采用 AreGIS 空间插值法生成 PLI 和 RI 空间分布特征,为研究区土壤质量状况及污染风险提供 一定的依据和参考.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区概况

开封市处于黄淮平原地带,是我国重要的粮食生产区.本文选取的研究区域是开封市东郊城乡交错

区,也是开封市重要产业集聚区向郊区农业的过渡地带,如图1所示.研究区面积约20km²,该区成土母 质为黄河冲积物,土壤类型主要是黄潮土,质地偏砂,多为粉壤土和砂壤土.研究区内分布着化肥厂、炼 锌厂、皮毛加工厂、农药化肥厂、机械制造厂、药业公司以及火电厂等工矿企业.化肥河(HF河)由北向 南,沿途接纳化肥厂、炼锌厂等工矿企业废(污)水,在该市东南方向汇入淮河支流——惠济河.HF河沿 岸部分农田自1962年即开始利用河中污水进行灌溉,据已有调查研究^[6,16-17],HF河污灌区土壤及作物 中已经出现了较为严重的重金属积累与污染.目前,该区已形成了由早期污灌与现存工农业污染并存的 现象.

1.2 样品采集

采用 200 m×200 m 网格布点法对研究区进行高密度 0—20 cm 的表层土壤采样,共采集表层土壤样品(包含对照样)259 个,样点布设图如图 1 所示.实地取样过程中,依据土地利用情况,适当增加和减少采样点.如网格布点正好位于村庄或工厂等非农田范围内,考虑在其周围 200 m 外布点采样;对于灌渠附近农田适当按一定距离(如 10、30、50、100 m)加密采样点.土壤样品采集采用"梅花形"在 10 m×10 m 布设 5 个子样点.每个子样点采集表层土壤 200 g 左右,将样品混合均匀作为该样点的分析样品,样品重 1 kg 左右.所有样点都使用 GPS 精确定位.对照样区布设在距离研究区边界 2 km 以外的区域,在研究区以北、以东和以南区域各布设 3—6 个 10 m×10 m 对照样区,采集表层土壤样品共 12 个.对照区距离城市建成区较远,属于环境较为单一的远郊农田,相对清洁.



Fig.1 Location of study area and the sampling sites

1.3 样品前处理与土壤中重金属及砷、汞含量测定

土壤样品放置于室温下自然风干后,用木棒碾碎,全部通过1 mm 尼龙筛;充分混合后平铺于塑料 膜上,画网格随机取得土样约20g用玛瑙研钵研磨,使其全部通过0.15 mm 尼龙网筛,备用.称取土壤样 品 0.1000g于消解管中,放置于石墨自动消解仪中,采用 HNO₃-HCIO₄-HF(均为优级纯)法消解土壤样 品,通过加热、振荡等步骤将样品消解至约剩1滴的透明或略带黄色糊状物质时加入1:1硝酸.放置冷却 到室温,将溶液转移至100 mL 容量瓶中,并用二次水定容到100 mL,充分混合摇匀,用滤膜过滤待测.样 品中目标重金属(Cd、Pb、Cu、Ni、Zn、Cr和As、Hg)含量分别使用 ICP-MS及 ICP-AES 测定.

砷的测定:称取 0.2000 g 试样于 25 mL 比色管中,加入 3 mL 王水与水的混合液(王水与水比例为 9:1),振荡后置于沸水浴中分解 1 h,中途摇动 2—3 次取下冷却,加入 5%硫脲+5%抗坏血酸的混合溶 液 5 mL,摇匀后,用含 5.0 g·L⁻¹酒石酸的 3.0 mol·L⁻¹ HCl 稀释至刻度,澄清后在与绘制标准工作曲线相

同的条件下测定.

汞的测定:称取 0.1000—0.5000 g 试样于 25 mL 比色管中,以水润湿,加入 10 mL 王水与水的混合 液(王水与水比例为 1:1)摇匀后,于沸水浴中分解约 2 h 期间摇动 1 次取下冷却以后,加入 1—2 滴的 5%重铬酸钾溶液,用水稀释至刻度,混匀静置澄清,同批随带空白,与绘制标准曲线相同的条件下测定. 1.4 土壤重金属污染评价方法

采用污染负荷指数(pollution load index, PLI)^[18]进行土壤重金属污染评价,计算公式:

$$CF_i = \frac{C_i}{C_i} \tag{1}$$

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n}$$
(2)

式中,CF_i为重金属*i*的污染指数;*C_i*为重金属*i*的含量实测值;*C_j*为重金属*i*的背景值,本研究采用中国 潮土背景值^[19],具体数值如表 1 所示.CF 的污染分级标准^[18]为:CF <1 为无污染(I),1<CF <2 为轻 度污染(II),2<CF <3 为中度污染(II),CF >3 为重度污染(IV).关于 PLI 的污染分级标准,不同学者 对其有不同的分级标准,Tomlinson 等^[18]将 PLI<1 定为无污染,PLI>1 为污染.有些学者^[20]对其进行详 细的划分:PLI <1 为无污染,1<PLI <2 为中度污染,2<PLI <3 为强度污染,PLI ≥3 为极强度污染.研究 中并未对轻度污染进行划分,故本研究在前人基础上将 PLI 调整为 PLI <1 为无污染(I),1<PLI <2 为 轻度污染(II),2<PLI <3 为中度污染(II),PLI>3 为重度污染(IV)^[21].

潜在生态风险评价采用 Hakanson^[7]提出的潜在生态风险指数(potential ecological risk index, RI)来进行评价,计算公式为:

$$\mathrm{RI}_{i} = \sum_{j=1}^{n} E_{i}^{j} = \sum_{j=1}^{n} \left(T^{j} \times C_{i}^{j} \right) = \sum_{j=1}^{n} \left(T^{j} \times \frac{C_{i}^{j}}{C_{a}^{j}} \right)$$
(3)

式中, RI_i为*i*样点多种重金属综合潜在生态风险指数; E_i 为*i*样点重金属*j*的单项潜在生态风险指数; T^j 为重金属*j*的毒性系数(T^{Hg} =40> T^{Cd} =30> T^{As} =10> T^{Cu} = T^{Pb} = T^{Ni} =5> T^{Cr} =2> T^{Zn} =1); C_i^j 为重金属*j*的污染指数; C_i^j 为*i*样点土壤重金属*j*的实测含量; C_a^j 为重金属*j*的参比值.

1.6 质量控制与数据分析

在测定过程中,平行试验的相对偏差均控制在±5%以内,标样采用国家标准土样(GSS-2,栗钙土) 进行回收实验.标样 Cd、Hg、Pb、As、Cu、Ni、Zn 和 Cr 的相对偏差分别为:0.02、0.01、0.08、0.09、0.09、0.04、 0.77、0.14,回收率分别为100.00%、105.01%、97.32%、99.80%、101.06%、96.20%、100.51%、97.87%.本研 究所有数据处理与统计均使用 Microsoft Excel 2007 软件进行,相关性分析运用 SPSS17.0 软件完成数据 分析.研究区样点分布图及表层土壤样品 PLI 和 RI 空间分布图均采用 AreGIS 10.1 软件制作完成.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 土壤重金属含量分析

开封市城乡交错区农田表层土壤 Cd、Hg、Pb、As、Cu、Ni、Zn 和 Cr 的平均含量分别为 1.43、0.37、 40.77、7.13、33.92、25.28、180.23、49.00 mg·kg⁻¹,如表 1 所示.其中 Cd、Hg、Zn、Pb 和 Cu 的含量分别是中国潮土背景值的 13.84、7.96、2.53、1.86 和 1.41 倍.显著性分析表明,与背景值相比,8 种重金属元素含量均有显著性差异,表明开封市城乡交错区很可能已受到上述 8 种重金属的污染.

对照样区表层土壤 Cd、Hg、Pb、As、Cu、Ni、Zn 和 Cr 的平均含量分别为 0.36、0.17、20.68、3.67、20.67、24.76、63.49、43.59 mg·kg⁻¹,而研究区表层土壤 Cd、Zn、Hg、Pb、As、Cu、Cr 和 Ni 的平均含量分别是对照 区的 3.97、2.84、2.18、1.97、1.94、1.64、1.12 和 1.02 倍.如表 1 所示,显著性分析表明,与对照区相比,Cd、 Pb、As、Cu 和 Zn 的含量有显著性差异,Hg、Ni 和 Cr 的含量无显著性差异,表明研究区表层土壤 Cd、Pb、As、Cu 和 Zn 受外界干扰较对照区强烈.

研究区重金属含量变异系数大小依次为:Zn(102.19%)>Hg(96.14%)>Cd(82.57%)>As(62.82%)>Pb(50.50%)>Cu(34.77%)>Cr(14.55%)>Ni(11.62%),变异系数能够反映土壤中某元素分布的均匀程

度,变异系数越大,说明受人类活动干扰越强烈,在空间上的分布有较大差异^[22].Zn、Hg、Cd、As、Pb的变 异系数均大于 50%,其中 Zn 的变异系数更是达到了 102.19%.Cd、Hg、Pb、As、Zn 在土样之间较大的变异 性反映了不同地点的这 5 种重金属元素含量在空间分布上有较大差异,表明人为活动已对开封市城乡 交错区农田土壤化学组成产生了明显的影响^[23].土壤 Cr、Ni 的变异系数较小,即空间分布差异较小,说 明这 2 种元素主要受土壤背景环境的影响,分布相对均一.

	Table 1 Statisti	ic of heavy metal concer	ntrations in the studie	ed top soils $(mg \cdot kg^{-1})$	
元素 Heavy metal	范围 Range	均值±标准偏差 Mean ± Standard deviation	变异系数 Coefficient of variation/%	对照区均值 Contrast area mean	背景值 Background value
Cd	0.45—9.31	1.43±1.19	82.57	0.36 **	0.103 **
Hg	0.10-4.39	0.37 ± 0.36	96.14	0.17	0.047 **
Pb	20.41—187.39	40.77±20.74	50.50	20.68 **	21.9 **
As	0.46—29.86	7.13±4.56	62.82	3.67 **	9.7 **
Cu	18.03—120.90	33.92±11.87	34.77	20.67 **	24.1 **
Ni	18.97—40.75	25.28±2.94	11.62	24.76	29.6**
Zn	71.19—2242.41	180.23±184.17	102.19	63.49 **	71.1 **
Cr	28.47—118.17	49.00±7.13	14.55	43.59	66.6 **

表1 研究区土壤重金属含量统计(mg·kg⁻¹)

注: * 表示研究区重金属含量相对对照区、背景值的差异显著性(*P*<0.01). * Indicates that the heavy metal content in the study area is significantly different from the background value and that in the control area (*P*<0.01).

2.2 土壤重金属污染特征与空间分布

开封市城乡交错区农田表层土壤 8 种重金属元素平均 CF 值大小依次为:Cd(13.84)>Hg(7.96)> Zn(2.53)>Pb(1.86)>Cu(1.41)>Ni(0.85)>Cr(0.74)>As(0.73).其中,Cd 和 Hg 属于重度污染,Zn 属于 中度污染,Pb 和 Cu 属于轻微污染,Ni、Cr 和 As 属于无污染.如表 2 所示,研究区所有样点中,Cd 的 CF 值全部属于IV级,即所有样点的 Cd 均为重度污染;大部分样点 Hg 的 CF 值属于IV级,IV级污染样点占 总样点数的 97.98%;大部分样点的 Zn、Pb 和 Cu 属于 II级,II级污染样点数分别占总样点数的 57.09%、 74.09%和 77.73%,为轻度污染;大部分样点的 Ni、Cr 和 As 属于 I级,I 级样点数分别占总样点数的 94.33%、97.98%和 74.09%,基本属于无污染.其中,Hg 和 Cd 是主要的污染因子.李一蒙等^[21]、刘勇等^[24] 的研究结果也显示 Cd 和 Hg 是主要的污染因子.

	Table 2 Percentages of sites at different pollution levels in the total sample sites(%)								
년 Evalu	^ż 价指标 iation index	无污染(I) Non-pollution	轻度污染(Ⅱ) Lightly polluted	中度污染(Ⅲ) Moderately polluted	重度污染(IV) Heavily polluted				
	Cd	0	0	0	100				
	Hg	0	0	2.02	97.98				
	Zn	0.40	57.09	25.91	16.60				
CF	Pb	1.21	74.09	16.19	8.50				
	Cu	12.55	77.73	8.50	1.21				
	Ni	94.33	5.67	0	0				
	\mathbf{Cr}	97.98	2.02	0	0				
	As	74.09	24.70	0.81	0.40				
PLI		0	66.40	26.32	7.29				

表 2 研究区不同污染级别样点占总样点数比例(%)

根据 PLI 值,研究区所有样点中,轻度污染样点占 66.40%,中度污染样点数占 26.32%,重度污染样 点数占 7.29%.研究区 8 种重金属平均 PLI 为 1.93,即开封市城乡交错区农田表层土壤重金属整体属于 轻度污染.造成研究区整体属于轻度污染的原因是在研究区表层土壤 8 种重金属中,Cd、Hg 作为主要的 污染物,含量分别是中国潮土背景值的 13.36 和 7.76 倍,污染比较严重,但 As、Ni 和 Cr 的含量低于背景

值,而各元素在评价方法中占有的比重相同,根据 PLI 的计算公式,研究区表层土壤重金属的平均 PLI 属于轻度污染.为了更直观清楚地反映研究区土壤重金属 PLI 的空间分布特征,在 ArcGIS10.1 支持下,运用反距离权重(IDW)空间插值法得到研究区不同样点土壤重金属 PLI 空间分布图,如图 2 所示.由图 2可以看出,研究区土壤重金属 PLI 的高值区位于化肥厂、炼锌厂附近以及 HF 河临近区域,变化范围在 3.12—4.91 之间,达到重度污染水平;其次为中度污染区,它以高值区为中心向四周扩散,变化范围在 2.03—2.94 之间;PLI 低值区位于研究区的东北部(包括火电厂周边),变化范围为 1.10—1.99 之间,基本属于轻度污染.



图 2 研究区不同样点土壤重金属 PLI 空间分布



2.3 土壤重金属潜在风险评价

2.3.1 关于潜在生态风险分级标准的设定

Hakanson^[7]在1980年研究了潮积物中PCB、Hg、Cd、As、Pb、Cu、Cr和Zn等8种污染物潜在生态风险,其毒性系数(T)分别为40、40、30、10、5、5、2和1,根据污染物中最大毒性系数(T^{PCB}=T^{Hg}=40)和8种污染物的毒性响应系数之和(133)提出了E和RI的分级标准.根据研究^[7,21,25-26]得出,E值风险分级的第一级上限值由非污染的污染系数(C=1)与参评污染物中最大毒性系数相乘得到,其他风险级别上限分别用上一级的分级值乘2得到.本研究8种重金属中,Hg的T值最大(40),据此得到本研究E的第一生态风险(轻微风险)分级标准为<40,余者依次乘2得到.由式(3)可知,RI的大小与参评污染物的种类和数量有关,污染物的数目越多,毒性越强,RI值越大.因此,应用RI进行生态风险评价时,必须根据参评污染物的种类和数目对其进行调整.本文根据研究的8种重金属对RI进行如下调整:先根据Hakanson的第一分级界限值(150)除以8种重金属污染物的毒性系数总值(98),并取整数得到RI第一界限值(1.13×98=110.74≈111);其他级别的分级值分别用上一级的分级值乘2得到,由于本研究RI范围变化较大,所以本文对很强风险与极强风险进行进一步划分,如表3所示.

以中国潮土背景值^[19]作为参比值,计算得到开封市城乡交错区土壤 8 种重金属 E 值及各样点 RI 值,并根据表 3 所列分级标准开展生态风险评价.研究区土壤 8 种重金属平均 E 值的顺序依次为:Cd (415.29)>Hg(318.23)>Pb(9.31)> As(7.35)>Cu(7.04)>Ni(4.27)>Zn(2.53)>Cr(1.47).其中,Cd 属于 极强风险;Hg 属于很强风险;Pb、As、Cu、Ni、Zn、Cr 属于轻微风险.如表 4 所示,土壤 Cd 的潜在生态风险 程度最高,达到很强和极强风险的样点数分别占总样点数的47.77%、44.53%;其次是Hg,达到很强和极强风险的样点数分别占总样点数的57.89%、29.96%;Cd和Hg是主要的生态风险因子;As、Cu、Ni、Zn、Cr的所有样点全部属于轻微风险,Pb基本属于轻微风险.刘勇等^[24]对太原市的评价结果也显示了Cd和Hg是主要的生态风险因子.

between the Hakanson standards and this paper						
E		R	生态风险级别			
Hakanson	本研究	Hakanson	本研究	Degree of ecological risk		
<40	<40	<150	<111	轻微风险		
40—80	40—80	150—300	111—222	中等风险		
80—160	80—160	300—600	222—444	较强风险		
160—320	160—320	≥600	444—888	很强风险		
≥320	≥320	—	≥888	极强风险		

表 3 本研究 E 和 RI 分级标准与 Hakanson 分级标准比较 Table 3 Comparison of E and RI standards for different ecological risks with heavy metals

据本研究划分的 RI 等级,整个研究区处于较强、很强和极强生态风险,如表 4 所示.其中,较强风险占 18.62%,很强风险占 59.11%,极强风险占 22.27%.开封市城乡交错区农田表层土壤重金属平均 RI 值为 765.50,整体属于很强风险.这是因为 Cd 和 Hg 作为主要的生态风险因子,其毒性系数(T^{Hg} = 40, T^{Cd} = 30)较其他重金属大,在对表层土壤进行生态风险评价时污染物的毒性系数不同,在评价方法中的比重就不同,因此研究区的平均 RI 属于很强风险.采用 IDW 空间插值法得到研究区不同样点土壤重金属 RI 空间分布特征(图 3).开封市城乡交错区表层土壤 RI 空间分布与 PLI 空间分布(图 2)变化相似,在研究 区内从东北方向往西南方向逐步增加.高值区位于化肥厂、炼锌厂附近以及 HF 河临近区域, RI 值变化范围为 2075.98—4048.53 之间,属于极强生态风险;以开抗药业、联合收割机厂、碳素厂和皮毛厂之间的 连线以西,全部处于很强和极强风险, RI 值变化范围在 444.00—4048.53 之间;余下以火电厂周边区域 为主,变化范围在 270.16—442.26 之间,属于较强生态风险.

Table 4 Percentages of sites at different risk levels in the total sample sites (%)											
评价指标 Evaluation index		轻微风险 Slight risk		中等风险 Medium risk		较强风险 Strong risk		很强风险 Very strong risk		极强风险 Extremely strong risk	
		Hakanson	本研究	Hakanson	本研究	Hakanson	本研究	Hakanson	本研究	Hakanson	本研究
	Cd	0	0	0	0	7.69	7.69	47.77	47.77	44.53	44.53
	Hg 📕	0	0	0	0	12.15	12.15	57.89	57.89	29.96	29.96
	Pb	99.60	99.60	0.40	0.40	0	0	0	0	0	0
E	As	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	Cu	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ni	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	Zn	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	\mathbf{Cr}	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0
RI		0	0	0.40	0	47.77	18.62	51.82	59.11	_	22.27

表4 不同生态风险级别占总样点比例(%)

从 PLI 和 RI 的空间分布来看,土壤重金属污染以及生态风险高值区均集中在炼锌厂与化肥厂周边 以及 HF 河沿岸,特别是炼锌厂附近.炼锌厂与化肥厂解放初期都已建成投产,其废水主要由研究区内的 HF 河所接纳.而 HF 河沿岸部分农田自 1962 年开始即利用河中污水进行灌溉,长期的污灌以及排污河 水的侧渗导致农田土壤中重金属积累.与此同时,这些企业长期的烟尘排放所带来的干湿沉降对附近农 田土壤重金属污染起到了耦合效应.虽然近些年大部分农田已开始采用井灌或清污混灌,一些企业的生 产工艺和设备也得到相应更新,但其影响范围内的农田土壤重金属积累现象依然存在.本研究的生态风 险低值区主要位于研究区的东北部,包括开封市火电厂周边,这可能与该区域土地利用结构有很大关

37 卷

系.研究区东北部主要为农田所覆盖,除火电厂外较少受其它企业的影响.另外,在本研究中,火电厂周 边农田土壤中8种重金属生态风险值并不高,这可能与火电厂排放的大气污染物的扩散距离以及落地 浓度有关.



图 3 开封市城乡交错区土壤重金属潜在生态风险空间分布

Fig.3 Potential ecological risk of heavy metals in soil in urban and rural areas of Kaifeng City Urban and rural areas

2.4 土壤重金属含量因子分析

重金属自然源和人为源的区分常用因子分析来进行鉴别,对研究区重金属因子分析的结果如表 5 所示.其中 Cd、Pb、As、Cu 和 Zn 在主成分 1 中显示出较高负荷,表明研究区土壤中这 5 种重金属元素的 含量已显著受到工业源等人为源的影响.城乡交错区特殊的区位条件使得此区域聚集了大量污染企业 (炼锌厂、化肥厂等),其排放的"三废"等物质通过污灌和排污河水的侧渗进入土壤环境中,导致重金属 在农田土壤中富集,因此研究区土壤中这 5 种重金属元素的含量已显著受到工业源等人为源的影响.Cd 作为主要的污染因子,主要来源与炼锌厂、化肥厂等排放的废水和烟尘有关.化肥厂和炼锌厂排放的废水中含有大量的 Cd,据开封市环境监测站长期监测,化肥厂排污河道(HF 河)中 Cd 含量在 2005 年以前 就超过我国农田灌溉水质标准(Cd < 0.01 mg·kg⁻¹)^[2],而长期利用 HF 河污水灌溉农田(1962 年开始灌溉)使得周边土壤发生了严重的重金属 Cd 污染.另外化肥厂排放的含 Cd 气溶胶以及 HF 河污灌区表层 土壤通过大气迁移和干湿沉降加剧了周边土壤的 Cd 污染和潜在生态风险^[21].As 在主成分 1 中也表现 出较高的负荷,说明同样受到工业活动的影响.尽管本研究中 As 的平均含量比背景值低 26.51%,但是 As 含量的变异系数较高(62.82%),表明其离散程度较大,这可能是工业活动所导致的^[27];研究区 As 的 含量显著高于对照区(*P*<0.01),这进一步表明研究区土壤中 As 受到了人为源的污染.

Ni和Cr在主成分2中显示出较高负荷,这两种元素的平均含量分别比中国潮土背景值低26.43%和14.59%,且二者的变异系数相对较小,这表明研究区农田土壤中Ni和Cr两种元素更多地来自于自然源,受成土母质的影响.Hg在主成分3中显示出较高负荷,Hg的来源比较复杂,一般认为Hg属于混合来源,主要受研究区工矿企业、医药、燃煤、交通污染以及居民生活污染的影响^[27-28].有色金属冶炼行业,因矿石中常伴生汞元素,在冶炼过程中排放汞,可能会对周边的土壤造成严重的Hg污染^[29].本研究中,炼锌厂、制药厂等排放的含Hg废水通过污水灌溉可能是造成农田土壤中Hg积累的主要原因.除此之外,金属锌冶炼也是大气汞的主要来源之一^[27],大气中的Hg通过干湿沉降会导致表层土壤中Hg的积累.另外,开封是典型的燃煤城市,而Hg具有长距离传输性,燃煤过程中产生的大气Hg可能随风扩散至研究区从而导致研究区土壤中Hg的积累甚至污染.

Ta	ble 5 Componen	nt matrices for hea	vy metals and soil	major elements i	n studied topsoil		
重金属	成分	}矩阵 Component m	atrix	旋转成分矩阵 Rotation component matrix			
Heavy metals	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	
Cd	0.934	-0.206	-0.097	0.960	-0.008	0.038	
Hg	0.193	-0.243	0.899	0.110	-0.036	0.944	
Pb	0.926	-0.006	0.045	0.893	0.207	0.137	
As	0.603	-0.029	-0.402	0.646	0.037	-0.326	
Cu	0.846	0.117	0.086	0.785	0.315	0.145	
Ni	0.260	0.779	0.170	0.074	0.834	0.038	
Zn	0.791	-0.284	-0.014	0.826	-0.100	0.121	
Cr	0.232	0.798	0.050	0.060	0.826	-0.085	

表5 因子分析结果

结论(Conclusion) 3

3期

(1)开封市城乡交错区农田表层土壤 Cd、Hg、Pb、As、Cu、Ni、Zn 和 Cr 的平均含量分别为 1.43、0.37、 40.77、7.13、33.92、25.28、180.23、49.00 mg·kg⁻¹,其中 Cd、Hg、Pb、Cu 和 Zn 的平均含量均高于中国潮土 背景值.

(2) 开封市城乡交错区农田表层土壤 8 种重金属元素平均 CF 值大小依次为: Cd(13.84) > Hg(7.96)>Zn(2.53)>Pb(1.86)>Cu(1.41)>Ni(0.85)>Cr(0.74)>As(0.73).除 Ni、Cr 和 As 外, Cd、Hg、 Zn、Pb和Cu的CF值均大于1,说明开封市城乡交错区农田土壤重金属表现为富集现象.其中,Cd和Hg 达到重度污染,Zn达到中度污染,Pb和Cu属于轻微污染,Ni、Cr和As无污染.8种重金属的平均PLI值 为1.93.整体上属于轻度污染.表明开封市城乡交错区已受到重金属的污染.

(3) 开封市城乡交错区农田表层土壤 8 种重金属元素平均 E 的大小依次为: Cd (415.29) > Hg(318.23)>Pb(9.31)>As(7.35)>Cu(7.04)>Ni(4.27)>Zn(2.53)>Cr(1.47).其中,Cd属于极强风险; Hg属于很强风险;Pb、As、Cu、Ni、Zn、Cr属于轻微风险.8种重金属的平均RI为765.50,开封市城乡交错 区整体上属于很强生态风险.RI和 PLI的高值区相似,集中分布在 HF 河、炼锌厂和化肥厂附近的区域.

(4)Cd和Hg既是主要的污染因子又是主要的生态风险因子.其来源比较广泛,主要与炼锌厂、化肥 厂等的废水排放与污水灌溉、烟尘干湿沉降、交通污染以及农业等人类活动有关.

参考文 献(References)

- [1] TAN M Z, XU F M, CHEN J, et al. Spatial prediction of heavy metal pollution for soils in Peri-Urban Beijing, China based on Fuzzy Set Theory[J]. Pedosphere, 2006, 16 (5): 545-554.
- [2] MENG F, ZHANG J, SHLQ Q, et al. Spatial structure and distribution of heavy metals in agricultural soils of peri-urban area in Pudong of Shanghai, China C]. International Conference on GeoInformatics and the Joint Conference, 2008;71450K-71450K-8.
- [3] 阎伍玖. 芜湖市城市边缘区土壤重金属污染空间特征研究[J]. 地理科学,2008,28(2):282-285. YAN W J. Heavy metal pollution in soils of periurban zone of Wuhu City [J]. Scientia Geographica Sinica, 2008, 28 (2) : 282-285 (in Chinese).

[4] 付传城,王文勇,潘剑君,等. 城乡结合带土壤重金属时空变异特征与源解析——以南京市柘塘镇为例[J]. 土壤学报,2014,51 (5):1066-1077.

FU C C, WANG W Y, PAN J J, et al. Spatial-tenporal variation and source apportionment of soil heavy metals in peri-urban area-a case study of Zhetang Town, Nanjing[J]. Acta Pedologica Sinica, 2014,51(5):1066-1077(in Chinese).

- [5] SATO T, YAMAMOTO S, QADIR M, et al. Long-term effects of wastewater irrigation on soil heavy metal contamination in peri-urban areas of Aleppo, Syria[J]. International Journal of Agriculture & Biology, 2014, 16(6):1153-1158.
- [6] 陈志凡,范礼东,陈云增,等.城乡交错区农田土壤重金属总量及形态空间分布特征与源分析——以河南省某市东郊城乡交错区 为例[I]. 环境科学学报, 2016, 36(4), 1317-1327. CHEN Z F, FAN L D, CHEN Y Z, et al. Spatial distribution and source analysis of heavy metals in agricultural soils in a peri-urban area based on IDW interpolation and chemical fractions: A case study in Henan Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(4): 1317-1327 (in Chinese).
- [7] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [8] EKEOCHA C, OGUKWE C, NIKORO J. Application of multiple ecological risk indices for the assessment of heavy metal pollution in soils in major mechanic villages in Abuja, Nigeria [J]. British Journal of Applied Science & Technology, 2017, 19(2):1-10.

- [9] MAMUT A, EZIZ M, MOHAMMAD A, et al. The spatial distribution, contamination, and ecological risk assessment of heavy metals of farmland soils in Karashahar- Baghrash oasis, northwest China[J]. Human & Ecological Risk Assessment, 2017, 23(6):1-15.
- [10] 毛平平,胡恭任,于瑞莲,等.泉州市主要工业区表层土壤重金属污染评价[J].环境化学,2010,29(5):984-985.
- MAO P P, HU G R, YU R L, et al. Evaluation of heavy metal pollution in surface soil of Quanzhou main industrial zone[J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(5), 984-985(in Chinese).
- 王莹,陈玉成,李章平. 我国城市土壤重金属的污染格局分析[J]. 环境化学,2012,31(6):763-770. [11] WANG Y, CHEN Y C, LI Z P. Pollution pattern analysis of heavy metals in urban soils of China[J]. Environmental Chemistry, 2012,31 (6): 763-770(in Chinese).
- 甘国娟,刘伟,邱亚群,等. 湘中某冶炼区农田土壤重金属污染及生态风险评价[J]. 环境化学,2013,32(1):132-138. [12] GAN G J, LIU W, QIU Y Q, et al. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils in a smelting area in Central Hunan[J]. Environmental Chemistry, 2013,32(1):132-138(in Chinese).
- ZHU W, BIAN B, LI L. Heavy metal contamination of road deposited sediments in a medium size city of China [J]. Environmental [13] Monitoring & Assessment, 2008, 147(1-3):171-181.
- 徐清,张立新,刘素红,等. 表层土壤重金属污染及潜在生态风险评价——包头市不同功能区案例研究[J]. 自然灾害学报, 2008, [14] 17(6):6-12

XU Q, ZHANG L X, LIU S H, et al. Heavy metal pollution of surface soil and its evaluation of potential ecological risk: A case study of different functional areas in Baotou City[J]. Journal of Natural Disasters, 2008, 17(6):6-12(in Chinese).

- 陈秀瑞,卢新卫,杨光,等.西安市区表层土壤重金属风险评价[J].城市环境与城市生态,2012,25(2):41-46. [15] CHEN X R, LU X W, YANG G, et al. Risk assessment of heavy metal in urban topsoil in Xi'an [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2012, 25(2):41-46(in Chinese).
- 韩晋仙,马建华,魏林衡. 污灌对潮土重金属含量及分布的影响——以开封市化肥河污灌区为例[J]. 土壤,2006,38(3):292-297. [16] HAN J X, MA J H, WEI L H. Effects on heavy metals's content and distribution of sewage irrigation in Fluvo- aquic soil: A case study of sewage irrigation area of Huafei river in Kaifeng[J]. Soils, 2006, 38(3): 292-297(in Chinese).
- 孙卉,韩晋仙,马建华. 开封市化肥河污灌区小麦镉、神含量及其健康风险评价[J]. 土壤通报,2009,40(4):936-940. [17] SUN H, HAN J X, MA J H. Content and health risk evaluation of cadmium and arsenic in wheat in sewage irrigation area of Huafei river in Kaifeng[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2009, 40(4):936-940(in Chinese).
- [18] TOMLINSON D L, WILSON J G, HARRIS C R, et al. Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of pollution index[J]. Helgolander Meeresuntersuchungen, 1980, 33(1-4):566-575.
- [19] 中国环境监测总站.中国土壤元素背景值[M].北京:中国科学出版社,1990. China National Environmental Monitoring Centre. Background values of soil elements in China [M]. Beijing: China Science Press, 1990(in Chinese).
- 汤洁,天琴,李海毅,等.哈尔滨市表土重金属地球化学基线的确定及污染程度评价[J].生态环境学报,2010,19(10):2408-2413. [20] TANG J, TIAN Q, LI H Y, et al. Determination of geochemical baseline and pollution assessment of surficial soil heavy metals in Harbin city[J]. Ecology and Environment Sciences, 2010, 19(10):2408-2413(in Chinese).
- [21] 李一蒙,马建华,等. 开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境科学,2015,36(3):1037-1044. LI Y M, MA J H, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of urban soils in Kaifeng City, China [J]. Environmental Science, 2015, 36(3):1037-1044(in Chinese).
- 吴新民,李恋卿,潘根兴,等.南京市不同功能城区土壤中重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的污染特征 [J].环境科学,2003,24(3): [22] 105-111.

WU X M, LI L Q, PAN G X, et al. Soil pollution of Cu, Zn, Pb and Cd in different city zones of Nanjing[J]. Environmental Science, 2003, 24(3):105-111(in Chinese).

- 王美青,章明奎. 杭州市城郊土壤重金属含量和形态的研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5):603-608. [23] WANG M Q, ZHANG M K. Concentrations and chemical associations of heavy metals in urban and suburban soils of the Hangzhou City, Zhejiang Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(5):603-608(in Chinese).
- [24] 刘勇, 岳玲玲, 李晋昌. 太原市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(6):1285-1293. LIU Y, YUE L L, LI J C. Evaluation of heavy metal contamination and its potential ecological risk to the soil in Taiyuan, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(6):1285-1293(in Chinese).
- [25] FERNANDEZ J A, CARBALLEIRA A. Evaluation of contamination, by different elements, in terrestrial mosses [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 40 (4):461-468.
- 马建华,王晓云,侯千,等. 某城市幼儿园地表灰尘重金属污染及潜在生态风险[J]. 地理研究,2011,30(3):486-495. [26] MA J H, WANG X Y, HOU Q, et al. Pollution and potential ecological risk of heavy metal in surface dust on urban kindergartens [J]. Geographical Research, 2011, 30(3):486-495(in Chinese).
- [27] 章明奎. 浙江省城市汽车站地表灰尘中重金属含量及其来源研究[J]. 环境科学学报,2010,30(11):2294-2304. ZHANG M K. Concentrations and sources of heavy metals in surface dust from urban coach stations in Zhejiang Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(11):2294-2304(in Chinese).
- 刘芳,王书肖,吴清茹,等. 大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析[J]. 环境科学,2013,34(2):712-717. [28] LIU F, WANG S X, WU Q R, et al. Evaluation and source analysis of the Mercury pollution in soils and vegetables around a large-scale zinc smelting plant [J]. Environmental Science, 2013,34(2):712-717(in Chinese).
- 孙阳昭,陈扬,蓝虹.等.中国汞污染的来源、成因及控制技术路径分析[J].环境化学,2013,,32(6):937-942. [29] SUN Y Z, CHEN Y, LAN H, et al. Study on pollution sources, cause of mercury pollution and its control technical roadmap in China[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(6):937-942(in Chinese).
- [30] WU Y, WANG S X, STREETS D G, et al. Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003 [J]. Environment Science and Technology, 2006, 40(17):5312-5318.