

开封市幼儿园土壤重金属生物活性及潜在生态风险

侯千^{1,2}, 马建华^{1,2*}, 王晓云^{1,2}, 段海静^{1,2}

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

摘要:在开封市城区 27 个幼儿园采集土壤表层样品, 采用 Tessier 法提取并用 F-AAS 法测定不同化学形态的 Pb、Zn、Ni、Cu 和 Cr 含量, 在计算重金属迁移系数 (MF) 和生态风险指数 (RI) 的基础上, 对重金属化学形态分布、迁移能力、生物活性和潜在生态风险进行了研究. 结果表明, 城区幼儿园土壤 Zn、Cu、Cr、Pb 和 Ni 的平均含量分别为 138.13、24.08、132.03、130.38 和 42.44 mg·kg⁻¹, 分别是对照土壤的 2.83、2.27、1.45、1.33 和 0.98 倍. 不同样点处重金属形态分布有明显差异. 除土壤 Zn 以铁锰氧化物结合态为主外, 其他重金属均以残渣态为主; 大多数样点处重金属可交换态含量最低. 土壤 Pb 的迁移能力和生物活性最强, 其平均 MF 为 24.9%, 其次是 Ni (18.4%) 和 Zn (16.4%); Cr (1.0%) 和 Cu (4.8%) 则很稳定. 大部分幼儿园土壤处于重金属中等污染和中等生态风险状态. Pb 对总体污染和综合风险的贡献率分别为 56.0% 和 69.5%, 是最主要的污染和风险因子. 土壤重金属生态风险与其生物活性相一致, 综合生态风险与总体污染程度呈显著正相关. 在应用 Håkanson 法进行污染物潜在生态风险评价时, 必须根据所研究的污染物种类和数量对评价标准进行调整.

关键词:重金属; 迁移能力; 生物活性; 潜在生态风险; 化学形态; 土壤; 幼儿园; 开封市

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-1764-08

Bioavailability and Potential Ecological Risk of Soil Heavy Metals in Kindergartens, Kaifeng City

HOU Qian^{1,2}, MA Jian-hua^{1,2}, WANG Xiao-yun^{1,2}, DUAN Hai-jing^{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: Twenty-seven topsoil samples were collected from kindergartens in Kaifeng City, Henan Province, China. Tessier's sequential extraction procedure was used to extract five (exchangeable, carbonate, Fe-Mn oxides, organic and residual) chemical fractions of soil heavy metals (Pb, Zn, Ni, Cu and Cr). Soil metal concentrations in each fraction were determined by F-AAS (flame atomic absorption spectrophotometer). The pollution, chemical fraction distribution, mobility, bioavailability and potential ecological risks of soil heavy metals were discussed based on the mobility factors (MF) and ecological risk index (RI) presented by Håkanson. The results show as follows: ①Average concentrations of Zn, Cu, Cr, Pb and Ni in urban kindergarten soils were 138.13, 24.08, 132.03, 130.38 and 42.44 mg·kg⁻¹ respectively, and 2.83, 2.27, 1.45, 1.33 and 0.98 times of the control soils respectively, indicating that Zn, Cu, Cr and Pb are the anthropogenic source metals because they enriched in urban kindergarten soils obviously. On the contrary, Ni is a natural source metal. ②There were significant differences between fraction distributions of five heavy metals in different soil samples. Zinc was mainly associated with the Fe-Mn oxides fraction, whereas other metals was predominantly bound to the residual fraction. The exchangeable fraction of the five metals was found to be the least among the chemical fraction distribution in most samples. The average MF value of Pb was the highest with 24.9%, indicating that Pb is the most mobile and bioavailable element among the selected metals. The average MF value of Ni and Zn were 18.4% and 16.4%, suggesting high mobility and bioavailability, while Cr and Cu are stable with the average MF values of 1.0% and 4.8%, respectively. In brief, soil Pb, Ni and Zn are main heavy metals that would have adverse effects on the ecosystem. ③Soil in most kindergartens showed moderate contamination degree and moderate ecological risk level. Lead is the main heavy-metal pollutant and ecological risk metal, because it made a main contribution as high as 56.0% to the contamination and 69.5% to the ecological risk, respectively. ④Ecological hazard of heavy metals was found to correspond with their bioavailability. Correlation analysis showed significantly positive correlation between potential ecological risk and contamination degree of heavy metals ($p < 0.01$). ⑤To assess potential ecological risk of pollutants, the standards for different levels of E_r^i and RI must be modified according to the numbers of pollutants studied and their toxic-response factors.

Key words: heavy metals; mobility; bioavailability; potential ecological risk; chemical fractions; soil; kindergarten; Kaifeng City

收稿日期: 2010-09-04; 修订日期: 2010-12-03

基金项目: 河南省重点科技攻关项目 (0721021500); 教育部和河南省共建河南大学项目 (SBGJ090101)

作者简介: 侯千 (1983 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为土壤环境污染与防治, E-mail: qhoucn@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: mjh@henu.edu.cn

城市土壤对各种污染物具有储藏、过滤、转化和降解等作用,是城市生态系统可持续发展的重要因素之一。但是,随着全球城市化水平的不断提高,城市土壤重金属污染问题普遍存在,受到广泛关注。近年来,很多国内外学者分别对城市土壤重金属的含量与分布^[1~8]、污染评价^[9~14]、风险评价^[15~17]、赋存形态及其生物活性^[18~22]等进行了大量研究,这些研究要么是对某一城市土壤重金属平均状况的研究,要么是对城市不同功能区的研究,而针对城市幼儿园土壤重金属及其化学形态和潜在生态风险的研究鲜见报道。幼儿园是幼儿学习和生活的场所,幼儿园土壤中的重金属可以通过皮肤接触或吸入等暴露途径进入幼儿体内,从而对体质敏感的幼儿造成更为严重的健康危害^[2]。土壤重金属的生物活性与其赋存形态及分布状况密切相关^[23],因此开展幼儿园土壤重金属化学形态研究具有重要意义。另外,以往研究^[25~30]在应用 Håkanson 风险指数^[24]评价土壤重金属的生态风险过程中,没有按照重金属种类和数量调整综合风险指数(RI)的分级标准,可能导致评价结果出现一定偏差。

本研究在对开封市城区幼儿园进行土壤样品采集、重金属化学形态测试的基础上,分析重金属(Pb、Zn、Ni、Cu、Cr)的形态分布、迁移能力和生物活性;根据重金属种类和数量对 RI 分级标准做出适当调整,开展潜在生态风险评价。旨在保障城市居民特别是幼儿的健康,完善潜在生态风险评价方法,为城市土壤重金属污染防治提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

开封市是我国八大古都之一,已有2 700多年的历史。开封市位于河南省中偏东部的黄淮平原上,地势平坦,海拔 70 m 左右。气候属于暖温带大陆性季风气候,年平均降水量 636.1 mm,年均气温 14.17℃。土壤是发育在黄河冲积物上的黄潮土。据研究^[13],开封城市土壤呈碱性反应,平均 pH 值为 8.15;土壤颗粒较粗,砂粒(1~0.05 mm)含量高达 438.70 g·kg⁻¹,而黏粒(<0.001 mm)含量仅为 48.33 g·kg⁻¹,质地以粉砂壤土为主。2008 年,建成区面积 86 km²,人口 84.80 万,工业废水排放量 3 950×10⁴ t,工业废气排放量 107×10⁸ m³,工业固体废物排放量 31.25×10⁴ t^[31]。

1.2 样品采集及预处理

2009 年 5 月,在开封城区 27 个幼儿园的绿地中布设土壤采样点(1~27 号),同时为了反映城区幼儿园土壤重金属富集状况,又在北郊和西郊的农村幼儿园布设 2 个对照样点(28 号和 29 号),见图 1。对照点距城区 1 500 m 以上,距公路 300 m 以上,周围没有工业污染源。在每个样点上,首先采集 5 个土壤表层(0~15 cm)子样;然后将其充分混合,用“四分法”舍弃多余样品;最后保留 500 g 左右的样品,放入聚乙烯塑料袋中密封保存。

在实验室,首先拣出样品中的砖瓦块、金属屑和石灰颗粒等,平铺在干净的吸水纸上自然风干;然后用塑料棒碾碎样品,全部通过 1 mm 尼龙筛;最后

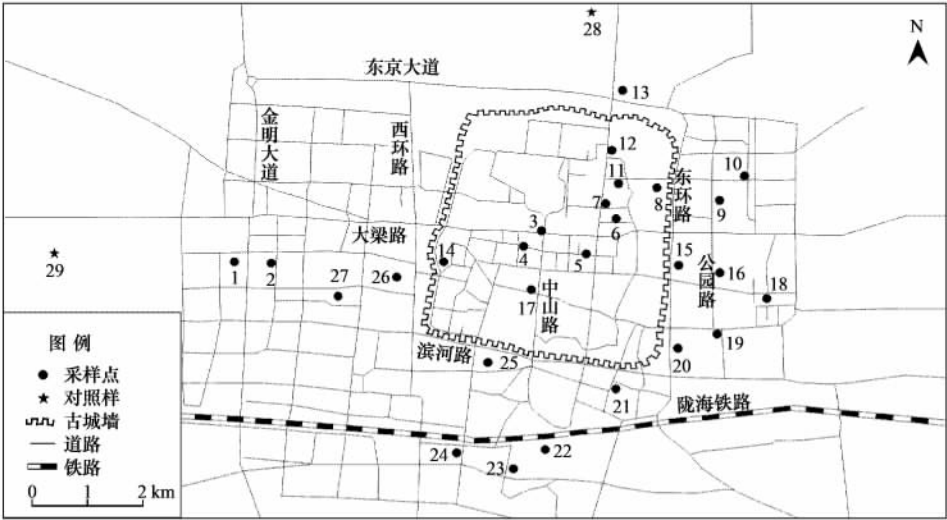


图1 幼儿园土壤样点分布示意

Fig. 1 Location of the soil samples in kindergartens

从 1 mm 土样中随机多点取样 5 g 左右,用玛瑙研钵研磨,全部通过孔径 0.149 mm 尼龙筛备用.

1.3 重金属化学形态的连续提取及其含量测定

采用 Tessier 连续提取法^[32]提取不同形态的土壤重金属.土壤重金属交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、Fe-Mn 氧化物结合态(F3)和有机结合态(F4)的含量用其提取液直接测定,残渣态(F5)重金属含量采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 体系消解后测定,重金属全量采用加和法(F1 + F2 + F3 + F4 + F5)计算得到.土壤 Pb、Zn、Cr、Cu 和 Ni 的测定用 F-AAS 法,使用仪器是日本岛津 AA-6800 型原子吸收分光光度计.在测定过程中,采用国家土壤标准物质(GSBZ 50012-88)通过回收试验和平行试验进行质量控制,重金属回收率在 94.7% ~ 106.6% 之间,平行试验的相对偏差均小于 10%.

1.4 土壤重金属迁移系数计算方法

土壤重金属迁移系数(mobility factor, MF)^[19,33~35]可评价其生物活性大小.MF 值越大,重金属的生物活性愈强,反之活性则愈弱.应用于本研究的土壤重金属 MF 计算公式为:

$$MF = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5} \times 100\% \quad (1)$$

式中,F1、F2、F3、F4 和 F5 分别是交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机结合态和残渣态重金属含量,单位是 mg·kg⁻¹.一般来说,重金属不同化学形态的溶解性和生物活性(solubility and bioavailability)由高到低的次序为 F1 > F2 > F3 > F4 > F5^[36].

1.5 潜在生态风险评价方法

采用 Håkanson 潜在生态危害指数法^[24]评价土

壤重金属风险程度,其计算公式为:

$$C_f^i = \frac{c^i}{c_n^i} \quad (2)$$

$$C_d = \sum_{i=1}^m C_f^i \quad (3)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (4)$$

$$RI = \sum_{i=1}^m E_r^i \quad (5)$$

式中,C_fⁱ为单项污染系数,cⁱ为样品中污染物*i*的实测含量,c_nⁱ为污染物*i*的参照值,C_d为综合污染系数,E_rⁱ为污染物*i*的单项潜在生态风险指数,T_rⁱ为污染物*i*的毒性系数(Cu = Pb = Ni = 5 > Cr = 2 > Zn = 1^[37]),RI 为综合潜在生态风险指数.C_fⁱ和 C_d可分别评价某种污染物和多种污染物的污染程度,E_rⁱ和 RI 可分别评价某种污染物和多种污染物的潜在生态风险程度.

由式(2)~(5)可以看出,C_d、E_rⁱ和 RI 的分级范围与污染物的种类和数量有关.本研究仅涉及到 5 种重金属,与 Håkanson^[24]所研究的 8 种污染物不一致,因此应根据本研究的重金属种类和数量对评价指标的分级标准进行调整.C_d最低级上限值为参评污染物数目,其余级别上限值依次加倍.E_rⁱ最低级上限值由 C_fⁱ最低级上限值(为 1)与最大毒性系数 T_rⁱ值相乘得到(1 × 5 = 5),其余级别上限值依次加倍^[38].RI 分级标准的最低级上限值由各污染物 T_rⁱ值之和与 C_fⁱ最低级别上限值(为 1)相乘后取 10 位整数得到(5 + 5 + 5 + 2 + 1 = 18 ≈ 20),其余级别依次加倍.据此,得到本研究各评价指标的等级划分标准(表 1).

表 1 C_fⁱ、C_d、E_rⁱ 和 RI 的分级标准

Table 1 Grade standards for evaluation factors of C_fⁱ, C_d, E_rⁱ and RI

C _f ⁱ	C _d	污染程度	E _r ⁱ	RI	风险程度
<1	<5	轻微	<5	<20	轻微
1 ~ <3	5 ~ <10	中等	5 ~ <10	20 ~ <40	中等
3 ~ <6	10 ~ <20	强	10 ~ <20	40 ~ <80	强
≥6	≥20	很强	20 ~ <40	≥80	很强
—	—	—	≥40	—	极强

2 结果与分析

2.1 土壤重金属全量含量

开封市幼儿园土壤重金属全量含量见表 2.除 Ni 外,城区幼儿园土壤其他 4 种重金属的平均含量均高于对照幼儿园土壤,前者的 Pb、Cr、Cu 和 Zn 含量分别是后者的 1.33、1.45、2.27 和 2.83 倍.可

见,城区幼儿园土壤发生了 Zn、Cu、Cr 和 Pb 富集,属于人为源重金属;而土壤 Ni 属于自然源重金属.与中国潮土元素背景值^[39]相比,除 Cu 含量与背景值基本相当外,城区幼儿园土壤的 Ni、Zn、Cr 和 Pb 平均含量明显高于背景值,分别是背景值的 1.43、1.94、1.98 和 5.95 倍.这与 Wei 等^[40]对中国若干城市土壤重金属含量的研究结果相近.

表2 幼儿园土壤重金属全量含量统计

Table 2 Statistics of total concentrations of soil heavy metals in samples

样品类型	统计项	重金属全量含量/mg·kg ⁻¹				
		Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
城区幼儿园土壤(n=27)	范围	98.39~220.43	26.87~49.66	14.54~49.64	58.63~287.68	79.06~255.28
	平均值	132.03	42.44	24.08	138.13	130.38
	标准差	25.47	4.90	7.83	56.28	34.28
	变异系数/%	19.29	11.55	32.51	40.75	26.30
对照幼儿园土壤(n=2)	平均值	90.88	44.24	10.62	48.85	97.68
中国潮土背景值 ^[39]		66.6	29.6	24.1	71.1	21.9

幼儿园土壤重金属的来源十分复杂,与城市工业、交通、生活垃圾以及化肥和农药的施用等多种因素有关,其主要来源方式是城市人类活动产生的含有重金属的灰尘通过干湿沉降进入土壤.据研究^[41~46],城市土壤或地表灰尘中的 Pb、Cu、Cr 和 Zn 主要来自工业活动,同时 Pb 和 Zn 还与交通废弃物排放有关;土壤 Ni 主要与城市周围成土母质的地

质背景有关.

2.2 城区幼儿园土壤重金属化学形态分布

虽然土壤重金属全量是表征其污染程度的重要参数,但是只有了解重金属的迁移系数和生物活性后才能准确地预测其环境后果^[47],因此有必要对土壤重金属的化学形态进行分析.开封市城区幼儿园土壤各个重金属的化学形态分布见表 3.

表3 各样点土壤重金属 5 种化学形态的分布/%

Table 3 Percentage of five chemical fractions of soil heavy metals/%																										
统计 项目	Cu					Ni					Pb					Zn					Cr					
	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5	
最小值	ND ¹⁾	1.2	ND	ND	45.9	ND	3.0	15.8	16.3	16.2	ND	5.9	5.9	3.6	22.3	ND	3.5	24.0	3.9	10.7	ND	ND	ND	ND	87.5	
最大值	1.8	11.3	13.1	34.1	98.6	18.0	16.5	34.3	46.7	45.6	17.9	37.3	39.2	20.9	77.5	3.8	26.2	56.6	25.5	68.6	ND	3.7	7.8	8.7	100.0	
平均值	0.1	4.7	3.6	8.7	82.9	8.1	10.3	24.6	27.9	29.0	3.6	21.0	12.1	42.1	1.1	15.3	43.0	10.6	29.9	—	1.0	1.3	1.7	96.1		
标准差	0.4	2.3	4.0	8.6	11.7	5.8	3.1	3.9	7.6	7.2	5.0	6.9	9.0	4.8	14.9	1.0	5.6	7.5	4.9	13.9	—	1.2	2.1	2.4	3.3	

1) ND 表示未检出

土壤不同形态 Pb 所占比例的平均值顺序为 F5 (42.1%) > F2 (21.3%) > F3 (21.0%) > F4 (12.1%) > F1 (3.6%). 37.0% 的样点未检出可交换态 Pb,但有 29.6% 的样点含量超过 5.0 mg·kg⁻¹. 绝大部分样点土壤 Pb 的碳酸盐结合态比例较高,表明碳酸盐结合态 Pb 发生了富集,意味着元素 Pb 较为活泼.

土壤不同形态 Zn 所占比例的平均值顺序为 F3 (43.0%) > F5 (29.9%) > F2 (15.3%) > F4 (10.6%) > F1 (1.1%),不难看出,Zn 以 Fe-Mn 氧化物结合态为主要存在形式. Zn 的可交换态比例低,而碳酸盐结合态比例较高,变幅为 3.5% ~ 26.2%,表明元素 Zn 较为活泼.

土壤不同形态 Cu 所占比例的平均值顺序为 F5 (82.8%) >> F4 (8.7%) > F2 (4.7%) > F3 (3.6%) > F1 (0.1%). 残渣态 Cu 所占比例很高,有 81% 以上样点的残渣态 Cu 比例超过 75%;而可交换态 Cu 的比例很小,仅有 3 个样点检出了可交换态 Cu,表明 Cu 极少以可交换态形式存在. 碳酸盐结合态 Cu 比例低,致使元素 Cu 的生物活性形态含量低,意味

着元素 Cu 较为稳定,不易被植物吸收.

土壤不同形态 Ni 所占比例的平均值顺序为 F5 (29.1%) > F4 (27.9%) > F3 (24.6%) > F2 (10.3%) > F1 (8.1%). 有 85% 的样点检出了可交换态,碳酸盐结合态 Ni 的变幅为 3.0% ~ 16.5%,表明元素 Ni 的生物活性较强. 据 Mahanta 等^[47]研究,印度 Guwahati 城市土壤可交换态 Ni 所占比例高达 42%;但也有研究表明^[48,49],土壤 Ni 的形态分布并无固定规律.

土壤 Cr 各形态分布的平均值顺序为 F5>>F4 > F3 > F2 > F1. 残渣态 Cr 所占比例极高(96.1%),所有样点均没有检出可交换态 Cr,且大部分样点也没有检出铁锰氧化物结合态或有机结合态,这与 Lu 等^[50]的研究结果基本一致. 元素 Cr 的生物活性形态含量极低,表明 Cr 的生物活性低.

大多数样点重金属可交换态含量最低,可能与开封城市土壤呈碱性和矿物质颗粒较粗^[13]等因素有关. 在碱性条件下,土壤重金属往往形成难溶性化合物,溶度积较小;粉砂壤土含无机胶体少,土壤吸附和交换重金属的能力较弱.

2.3 土壤重金属迁移能力及生物活性

开封市城区幼儿园土壤重金属平均迁移系数的计算结果(图2)表明,不同重金属迁移能力顺序为 $Pb > Ni > Zn > Cu > Cr$. 土壤 Pb 的迁移系数最大,平均为 24.9%,最大 MF_{Pb} (42.0%) 出现在 5 号样点. 土壤 Ni 和 Zn 的平均迁移系数也较大,分别为 18.4% 和 16.4%,最大 MF_{Ni} (29.1%) 和 MF_{Zn} (27.9%) 分布出现在 9 号和 11 号样点. 土壤 Cu 和 Cr 的平均迁移系数较小,分别为 4.8% 和 1.0%,最大 MF_{Cu} (11.3%) 和 MF_{Cr} (3.7%) 分别出现在 9 号和 21 号样点. Lei 等^[51] 对湖南省某铅锌矿区公园土壤重金属赋存形态和迁移能力的研究表明, Cu 、 Zn 和 Pb 的平均迁移系数分别为 22.6%、9.6% 和 6.7%,与本研究明显不同,这种重金属化学形态的区域差异可能与土壤类型及环境条件有关. 综上所述,开封市幼儿园土壤 Pb 、 Ni 和 Zn 的迁移能力和生物活性较强,土壤一旦受其污染,可能造成较为严重的潜在性生态风险.

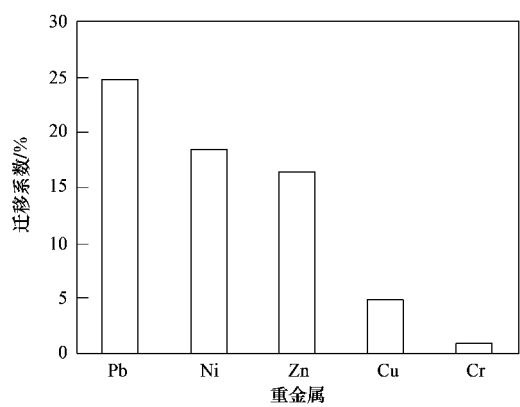


图2 城区幼儿园土壤重金属平均迁移系数
Fig. 2 Average MF of heavy metals in urban kindergarten soils

2.4 土壤重金属污染与潜在生态风险评价

考虑到重金属赋存形态对生物活性的影响,以除残渣态之外的 4 种形态含量之和^[52] 作为 c^i ; 以其潮土背景值^[39] 作为参照值,按式(2)~(5) 计算得到土壤各个重金属的 C_f^i 、 C_d 、 E_r^i 和 RI 值(表4).

表4 土壤重金属污染与潜在生态风险指数

Table 4 Indexes of pollution and potential ecological risks of soil heavy metals		C_f^i					C_d	E_r^i					RI
样品类型	统计项	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb		Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	
城区土壤	最小值	0.00	0.71	0.01	0.29	0.91	2.68	0.00	3.56	0.07	0.29	4.54	12.02
	最大值	0.31	1.20	1.11	3.56	6.52	11.44	0.61	6.00	5.57	3.56	32.60	44.00
	平均值	0.08	1.01	0.19	1.44	3.48	6.21	0.16	5.07	0.96	1.44	17.39	25.03
对照土壤	平均值	0.03	0.94	0.09	0.48	2.61	4.14	0.05	4.71	0.43	0.48	13.04	18.71

从重金属平均单项污染系数(C_f^i)来看,城区幼儿园土壤 Pb 呈强烈污染, Zn 和 Ni 呈中等污染, Cu 和 Cr 均呈轻微污染,各个重金属的污染程度为 $Pb > Zn > Ni > Cu > Cr$,土壤 Pb 对综合污染系数(C_d)的贡献率高达 56.0%,是最主要的污染重金属. 由表5可见,土壤 Pb 污染达到很强烈和强烈程度的样点百分数分别为 3.7% 和 66.7%,最大 C_f^{Pb} 出现在 13 号样点($C_f^{Pb} = 6.52$). 土壤 Zn 污染达到强烈和中等程度的样点百分数分别为 7.4% 和 44.4%,最大

C_f^{Zn} 出现在 25 号样点. 需要指出,虽然土壤 Ni 是自然源重金属,在城市幼儿园土壤中富集较少,但是开封周围地区的土壤母质中 Ni 的含量高于背景值,而残渣态 Ni 比例较低(均值为 29.0%),见表3,致使 63.0% 的样点也发生了中等 Ni 污染. 除 1 个样点处于中等 Cu 污染外,其他样点均为轻微污染. 虽然土壤 Cr 的含量普遍较高(表2),但其残渣态比例平均高达 96.1%,所以其污染程度普遍较低,所有样点均为轻微污染.

表5 城区幼儿园土壤 C_f^i 、 E_r^i 分级样点百分数/%

Table 5 Percentage of the samples in different C_f^i and E_r^i grades for different metals in urban kindergartens/%								
重金属	C_f^i				E_r^i			
	轻微污染	中等污染	强烈污染	很强污染	轻微风险	中等风险	强烈风险	很强风险
Cr	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
Ni	37.0	63.0	0.0	0.0	37.0	63.0	0.0	0.0
Cu	96.3	3.7	0.0	0.0	96.3	3.7	0.0	0.0
Zn	48.1	44.4	7.4	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
Pb	3.7	25.9	66.7	3.7	3.7	11.1	51.9	33.3

从重金属平均单项潜在生态风险指数 (E_r^i) 来看(表4),城区幼儿园土壤 Pb 的潜在生态风险达到强烈水平 ($E_r^{Pb} = 17.39$), Pb 对重金属综合潜在生态风险 ($RI = 25.03$) 的贡献率高达 69.5%,是最主要的生态风险重金属. 土壤 Ni 属中等生态风险, Zn、Cu 和 Cr 属轻微生态风险. 各重金属生态危害的次序为 $Pb > Ni > Zn > Cu > Cr$, 最大 E_r^{Pb} 、 E_r^{Ni} 、 E_r^{Zn} 、 E_r^{Cu} 和 E_r^{Cr} 值分别出现在 13、1、25、3 和 13 号样点. 由表 5 可见,有 33.3% 的样点土壤 Pb 达到很强生态风险水平,有 51.9% 的样点达到强烈水平. 土壤 Ni 属中等生态风险水平的样点占总数的 63.0%. 仅有 1 个样点 Cu 风险处于中等水平,其余样点均属轻微水平. 土壤 Zn 和 Cr 的生态风险轻,所有样点处于轻微风险等级.

综上所述,重金属单项生态风险程度与其生物活性强弱相一致,均为 $Pb > Ni > Zn > Cu > Cr$,但与其污染程度顺序 ($Pb > Zn > Ni > Cu > Cr$) 不甚吻合. 这主要是由于 Zn 的毒性系数比 Ni 小很多的缘故,表明重金属毒性对潜在生态风险的贡献比其污染程度更大.

从重金属综合污染系数 (C_d) 来看,强烈、中等和轻微污染等级的样点百分数分别是 3.7%、70.4% 和 25.9%,平均状况属于中等污染. 综合潜在生态危害指数 (RI) 的分级样点结果与 C_d 完全相同,两者之间呈显著正相关 ($r = 0.973, p < 0.01$).

对照幼儿园土壤也存在重金属污染和潜在生态风险(表4),但程度均低于城区土壤,表明人类活动对郊区幼儿园土壤的影响不如城区强烈,但也对土壤产生了潜在生态危害,应引起重视.

3 结论

(1) Pb、Zn、Cu 和 Cr 在城区幼儿园土壤中富集明显,属于人为源重金属;而土壤 Ni 富集不明显,属于自然源重金属.

(2) 不同样点处重金属形态分布有明显差异. 除土壤 Zn 以铁锰氧化物结合态为主外,其他重金属均以残渣态为主;大多数样点重金属可交换态含量最低. 城区幼儿园土壤重金属迁移能力顺序为 $Pb > Ni > Zn > Cu > Cr$. 土壤 Pb、Ni 和 Zn 的生物活性形态所占比例较高,易被植物吸收,而 Cr 和 Cu 的生物活性较低.

(3) 城区幼儿园土壤 Pb 呈强烈污染, Zn 和 Ni 呈中等污染, Cu 和 Cr 均呈轻微污染, Pb 对污染的贡献率为 56.0%,是最主要的污染重金属. 城区幼

儿园土壤 Pb 的潜在生态风险达到强烈水平, Ni 属中等生态风险, Zn、Cu 和 Cr 属轻微生态风险, Pb 对重金属综合潜在生态风险的贡献率高达 69.5%,是最主要的生态风险重金属. 土壤重金属综合污染与综合潜在生态风险等级及其样点数相同,强烈、中等和轻微污染或风险等级的样点百分数分别是 3.7%、70.4% 和 25.9%.

(4) 重金属生态危害程度与其生物活性强弱相一致,综合生态风险与总体污染程度呈显著正相关.

(5) 在应用 Hakanson 潜在生态风险指数法进行风险评价时,必须根据污染物种类和数量对风险等级划分标准进行调整.

(6) 本研究只开展了幼儿园土壤 Pb、Ni、Cu、Cr 和 Zn 的潜在生态风险评价,未包括毒性更大的 Hg、Cd 和 As 等重金属,因此综合潜在生态风险评价的结果比较保守,实际风险可能更为严重.

参考文献:

- [1] Zhang M K, Ke Z X. Heavy metals, phosphorus and some other elements in urban soils of Hangzhou City, China [J]. *Pedosphere*, 2004, **14**(2): 177-185.
- [2] Crnkovic D, Ristic M, Antonovic D. Distribution of heavy metals and arsenic in soils of Belgrade (Serbia and Montenegro) [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2006, **15**(6): 581-589.
- [3] Wang J D, Ren H M, Zhang X L. Distribution patterns of Lead in urban soil and dust in Shenyang city, Northeast China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, **28**(1-2): 53-59.
- [4] Li X P, Huang C C. Environment impact of heavy metals on urban soil in the vicinity of industrial area of Baoji City, P. R. China [J]. *Environment Geology*, 2007, **52**(8): 1631-1637.
- [5] Wang X S, Qin Y. Some characteristics of the distribution of heavy metals in urban topsoil of Xuzhou, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, **29**(1): 11-19.
- [6] Douay F, Roussel H, Fourrier H, *et al.* Investigation of heavy metal concentrations in urban soils, dust and vegetables nearby a former smelter site in Mortagne du Nord, Northern France [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2007, **7**(3): 143-146.
- [7] Tume P, Bech J, Sepulveda B, *et al.* Concentrations of heavy metals in urban soils of Talcahuano (Chile): a preliminary study [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **140**(1-3): 91-98.
- [8] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖, 等. 南京城市土壤重金属含量及其影响因素 [J]. *应用生态学报*, 2004, **15**(1): 123-126.
- [9] Li X D, Poon C S, Liu P S. Heavy metal contamination of urban soil and street dusts in Hong Kong [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16**(11-12): 1361-1368.
- [10] Odewande A A, Abimbola A F. Contamination indices and heavy metal concentrations in urban soil of Ibadan metropolis, southwestern Nigeria [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2008, **30**(3): 243-254.

- [11] Brown R W, Gonzales C, Hooper M J, *et al.* Soil Lead (Pb) in residential transects through Lubbock, Texas; a preliminary assessment [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2008, **30**(6):541-547.
- [12] 马建华, 张丽, 李亚丽. 开封市城区土壤性质与污染的初步研究[J]. *土壤通报*, 1999, **30**(2):93-96.
- [13] 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):105-111.
- [14] 楚纯洁, 马建华, 朱玉涛. 不同级别城镇土壤重金属污染状况比较分析——以郑州市、中牟县和韩寺镇为例[J]. *地球与环境*, 2009, **37**(4):395-404.
- [15] Diawara M M, Litt J S, Unis D, *et al.* Arsenic, cadmium, lead, and mercury in surface soils, Pueblo, Colorado; implications for population health risk [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, **28**(4):297-315.
- [16] 郭平, 谢忠雷, 李军, 等. 长春市土壤重金属污染特征及其潜在生态风险评价[J]. *地理科学*, 2005, **25**(1):108-112.
- [17] 李章平, 陈玉成, 杨学春, 等. 重庆市主城区土壤重金属的潜在生态危害评价[J]. *西南农业大学学报(自然科学版)*, 2006, **28**(2):227-251.
- [18] Jaradat Q M, Massadeh A M, Zaitoun M A, *et al.* Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrap yard of discarded vehicles [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, **112**(1):197-210.
- [19] Lu Y, Zhu F, Chen J, *et al.* Chemical fractionation of heavy metals in urban soils of Guangzhou, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, **134**(1):429-439.
- [20] Khalil H E, Schwartz C, Elhamiani O, *et al.* Contribution of technical materials to the mobile fraction of metals in urban soils in Marrakech (Morocco) [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2008, **8**(1):17-22.
- [21] Thums C R, Farago M E, Thornton T. Bioavailability of trace metals in brown field soils in an urban area in the UK [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2008, **30**(6):549-563.
- [22] 章明奎, 王美青. 杭州市城市土壤重金属的潜在可淋洗性研究[J]. *土壤学报*, 2003, **40**(6):915-920.
- [23] 孙晋伟, 黄益宗, 石孟春, 等. 土壤重金属生物毒性研究进展[J]. *生态学报*, 2008, **28**(6):2861-2869.
- [24] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control; a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**(8):975-1001.
- [25] Peng H B, Liu Y G, Li J, *et al.* An ecological risk assessment for heavy metals of the Lead-Zinc ore tailings [J]. *Ecological Economy*, 2007, **66**(3):217-224.
- [26] Fu C, Guo J, Pan J, *et al.* Potential ecological risk assessment of heavy metal pollution in sediments of the Yangtze River within the Wanzhou section, China [J]. *Biological Trace Element Research*, 2009, **129**(1-3):270-277.
- [27] 李莲芳, 曾希柏, 李国学, 等. 北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(2):289-297.
- [28] 李泽琴, 侯佳渝, 王奖臻. 矿山环境土壤重金属污染潜在生态风险评价模型探讨[J]. *地球科学进展*, 2008, **23**(5):509-516.
- [29] 吴春笃, 瞿俊, 李明俊, 等. 镇江内江底泥重金属分布特征及潜在生态危害评价[J]. *中国环境监测*, 2009, (25):90-94.
- [30] 陈翠翠, 梁锦陶, 韩玉兰, 等. 太原市敦化污灌区重金属污染的潜在生态风险评价及垂直分布特征[J]. *中国农学通报*, 2010, **26**(10):314-318.
- [31] 开封市统计局, 国家统计局开封调查队. 开封市统计年鉴(2008)[R]. 2009.
- [32] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7):844-851.
- [33] Kabala C, Singh B R. Fractionation and mobility of Copper, Lead and Zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, **30**(2):485-492.
- [34] Olajire A A, Ayodele E T, Oyedirdan G O, *et al.* Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial Southern Nigeria [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2003, **85**:135-155.
- [35] Yusuf K A. Sequential extraction of lead, copper, cadmium and Zinc in soils near Ojota waste site [J]. *Journal of Agronomy*, 2007, **6**(2):331-337.
- [36] Li F, Fan Z, Xiao P, *et al.* Contamination, chemical speciation and vertical distribution of heavy metals in soils of an old and large industrial zone in Northeast China [J]. *Environmental Geology*, 2009, **57**(8):1815-1823.
- [37] 徐争启, 倪师军, 虞先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. *环境科学与技术*, 2008, **31**(2):112-115.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. *Microchemical Journal*, 2010, **94**(2):99-107.
- [41] Han Y M, Peixuan D, Cao J J, *et al.* Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xian, Central China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **355**(1-3):176-186.
- [42] Wang X S, Qin Y, Chen Y K. Heavy metals in urban roadside soils; effect of particle size fractions on heavy metals partitioning, part I: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning [J]. *Environmental Geology*, 2006, **50**(7):1061-1066.
- [43] Al-Khashman O A. The investigation of metal concentrations in street dust samples in Aqaba city, Jordan [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, **29**(3):197-207.
- [44] Meza-Figueroa D, De la O-Villanueva M, De la Parra M L. Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, México [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(2):276-288.

[45] 朱伟,边博,阮爱东. 镇江城市道路沉积物中重金属污染的来源分析[J]. 环境科学,2007,**28**(7):1584-1589.

[46] Lu X W, Wang L J, Lei K, *et al.* Contamination assessment of copper,lead,zinc,manganese and Nickel in street dust of Baoji, NW China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161** (2-3):1058-1062.

[47] Mahanta M J, Bhattacharyya K G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India [EB/OL]. Environmental Monitoring and Assessment, <http://www.springerlink.com/content/wp7x083154412432/>,2010-03-11/2010-11-11.

[48] Adamo P, Arienzo M, Bianco M R, *et al.* Heavy metal contamination of the soils used for stocking raw materials in the former ILVA iron steel industrial plant of Bagnoli (southern Italy) [J]. Science of Total Environment,2002, **295** (1-3):17-34.

[49] Abollino O, Giacomino A, Malandrino M, *et al.* Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction [J]. Water, Air, and Soil Pollution,2006, **173**(1):315-338.

[50] Lu Y, Gong Z, Zhang G, *et al.* Concentrations and chemical speciations of Cu,Zn,Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China [J]. Geoderma,2003, **115**(1-2):101-111.

[51] Lei M, Zhang Y, Khan S, *et al.* Pollution, fractionation, and mobility of Pb,Cd,Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area [J]. Environmental Monitoring and Assessment,2010, **168**(1-4):215-222.

[52] 范文宏,张博,张融,等. 锦州湾沉积物中重金属形态特征及其潜在生态风险[J]. 海洋环境科学,2008, **27**(1):54-58.