

商丘市不同建设用地分区土壤重金属污染特征及评价

马 丽¹, 郭学良¹, 王浩蓓¹, 王冰冰¹, 张丽英^{2*}, 杨 森³, 田文静¹

(1. 商丘师范学院 生物与食品学院, 河南 商丘 476000; 2. 河南省鄢陵县农业技术推广中心, 河南 鄢陵 461200;
3. 商丘市土壤肥料站, 河南 商丘 476000)

摘 要: 为了解城市建设用地土壤重金属污染情况, 为土壤重金属污染防治提供科学支撑, 以河南省商丘市科教区、工业区、居住区、商业区、医疗区、城市公园及道路 7 种不同建设用地分区土壤为对象, 测定重金属 Cu、Pb、Cr、Cd、Zn 和 Mn 含量, 并采用地质累积指数法和潜在生态风险指数法进行污染分析。结果表明, 各分区土壤重金属平均含量均超过商丘地区土壤背景值, 其中 Cd 为背景值的 28.28 倍。Cu、Pb、Cr、Cd、Zn 和 Mn 平均含量分别为 31.80、31.43、306.61、4.61、95.61 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 584.02 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均地质累积指数 I_{geo} 值表现为 $\text{Cd}(4.16) > \text{Cr}(1.75) > \text{Zn}(-0.12) > \text{Pb}(-0.27) > \text{Cu}(-0.30) > \text{Mn}(-0.56)$, Cd 和 Cr 分别为弱极度污染和中度污染, 而 Zn、Pb、Cu 和 Mn 属于无污染程度。潜在生态风险指数平均值表现为 $\text{Cd}(828.31) > \text{Cr}(10.30) > \text{Pb}(6.91) > \text{Cu}(6.78) > \text{Zn}(2.81) > \text{Mn}(1.02)$, 其中 Cd 达到较高的潜在生态风险程度, 贡献达 95% 以上, Mn、Zn、Pb、Cr、Cu 均为轻度潜在生态风险。各分区土壤均达到较高的潜在生态风险程度, 其中工业区污染最严重, 科教区和居住区最小。相关性分析表明, 土壤有机质含量与 Cu、Pb、Zn 含量显著或极显著正相关, 土壤 pH 与 Pb 和 Zn 含量显著负相关, 土壤 Pb-Cr-Cd-Zn、Cr-Zn-Mn 和 Cd-Zn 这些组元素可能有相同或相似的污染来源。

关键词: 土壤污染; 土壤重金属; 城市建设用地

中图分类号: S731.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-7461(2022)05-0080-08

Pollution Characteristics and Evaluation of Soil Heavy Metals in Different Construction Land Divisions in Shangqiu City

MA Li¹, GUO Xue-liang¹, WANG Hao-bei¹, WANG Bing-bing¹, ZHANG Li-ying^{2*},
YANG Sen³, TIAN Wen-jing¹

(1. College of Biology and Food Science, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, Henan, China;
2. Yanling County Agricultural Technology and Promotion Center, Yanling 461200, Henan, China;
3. Shangqiu Soil and Fertilizer Station, Shangqiu 476000, Henan, China)

Abstract: In order to understand the heavy metal pollution in urban construction land and to provide scientific support for the prevention and control of soil heavy metal pollution, seven different construction land divisions were selected as the research objects, including science and education area, industrial area, residential area, commercial area, medical area, urban parks and roads in Shangqiu City, Henan Province. Three sample areas were selected for each land division, and three sampling points were selected for each sample area. The surface soil of 0—10 cm was taken from each sampling point. After mixing evenly, the soil samples were retained by quartering method. Totally, 63 sampling points were used to determine the contents of heavy metals, including Cu, Pb, Cr, Cd, Zn and Mn, and the geological accumulation index method and

收稿日期: 2021-08-18 修回日期: 2021-09-30

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(20B180008); 国家自然科学基金(31902066); 河南省高校科技创新团队(21IRTSTHN025)。

第一作者: 马 丽, 博士, 副教授。研究方向: 土壤重金属污染评价。E-mail: ndmali@163.com

* 通信作者: 张丽英, 高级农艺师。研究方向: 植物抗逆性保护与土壤肥料综合利用。E-mail: abczgrm@163.com

potential ecological risk index method were used for pollution evaluation. The results showed that the average contents of heavy metals in different construction land divisions were higher than those of the background values in Shangqiu region, and the content of Cd was 28.28 times of the background value. The average contents of Cu, Pb, Cr, Cd, Zn and Mn in Shangqiu City were 31.80, 31.43, 306.61, 4.61, 95.61 and 584.02 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The average geological cumulative index value was in the order of $\text{Cd}(4.16) > \text{Cr}(1.75) > \text{Zn}(-0.12) > \text{Pb}(-0.27) > \text{Cu}(-0.30) > \text{Mn}(-0.56)$. Soil Cd and Cr were in weakly extreme and moderately polluted levels, respectively, while soil Zn, Pb, Cu and Mn were pollution-free. The average value of potential ecological risk index of six heavy metals in different utilization types of soil was $\text{Cd}(828.31) > \text{Cr}(10.30) > \text{Pb}(6.91) > \text{Cu}(6.78) > \text{Zn}(2.81) > \text{Mn}(1.02)$, which was mainly Cd pollution, reaching a high potential ecological risk level, contributing more than 95%. Mn, Zn, Pb, Cr, Cu were all mild potential ecological risks. The potential ecological risks of all construction land divisions were very high. The pollution of industrial area was the most serious, and that of science and education area and residential area was the lowest. The correlation analysis showed that the content of soil organic matter and the contents of Cu, Pb, Zn presented significantly or extremely significantly positive correlation, the pH value of soil was significantly and negatively correlated with the content of heavy metal Pb-Zn. Soil Pb-Cr-Cd-Zn, Cr-Zn-Mn and Cd-Zn might have the same or similar pollution sources.

Key words: soil contamination; soil heavy metal; urban construction land

随着工业化发展和现代化水平的提高,城市成为人类活动最为集中的地方,其环境受到人类活动影响极大。人们通过工业、城市交通、生活垃圾等多种活动方式向城市排放了大量有害物质,据报道,全球城市覆盖的地表面积不足2%,却产生了工业和生活污染物的80%,这些污染物大多数又通过各种途径进入到城市或周边的土壤系统,导致城市土壤污染严重^[1]。一方面,受污染的土壤可能引发生物性污染物的产生,然后通过直接接触或者污染食物而威胁人类健康;另一方面,土壤污染可以引起水体和大气的污染,人类通过呼吸或饮水危害健康。此外,土壤中的重金属不易分解,被植物生长吸收后,通过食物链进入人体,在人体内逐渐积累。因此,土壤污染对生态系统和人类健康造成了严重的影响^[2-3]。土壤重金属在一定程度上能够反映土壤的污染状况,但重金属在土壤中具有一定的潜伏期,在积累初期,毒害作用不明显,一旦毒害表现出来,其治理则比较困难。因此,城市土壤重金属污染研究越来越广泛。对于土壤重金属,应及早摸清其在土壤中的分布特征,以便采取措施,减少重金属排放,降低重金属污染对人类健康的影响。

城市化使部分土地的利用方式发生变化,进而使城市土壤重金属分布特征和理化性质等发生重大变化^[4]。摸清城市建设用地土壤重金属的分布特征能够为生态环境的评估和修复提供有价值的信息。目前对土壤重金属的研究多集中于郊区、农田、工业区和一些特殊生态环境区^[5-9],对城市土壤重金属污染的研究则多集中于大中型城市^[10],对中小城镇研

究较少。商丘市位于豫、鲁、苏、皖4省结合处,是河南省的东大门,是重要的交通枢纽站。有学者研究了商丘城市土壤重金属的污染情况,指出商丘市总体属轻度污染、中等生态危害水平,污染来源主要为农业生产、工业废物和交通排放等^[11],但不同城市建设用地,土壤重金属污染存在差异,目前对商丘市不同建设用地分区的土壤重金属污染特征及评价尚未见报道。本研究以商丘市不同建设用地分区的土壤为研究对象,通过检测土壤中Cu、Pb、Cr、Cd、Zn、Mn 6种元素含量,对不同建设用地分区土壤重金属的污染特征及其潜在的生态风险进行分析,以期对商丘市建设用地土壤重金属的防治、生态修复及保护提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

商丘市地理坐标 $33^{\circ}43' - 34^{\circ}52' \text{N}$ 、 $114^{\circ}49' - 116^{\circ}39' \text{E}$,主要为黄河冲积平原区。气候为温带大陆性季风气候,冬季多偏北风,寒冷干燥;春季风多日暖,干旱少雨;夏季受偏南风影响,炎热多雨,秋季雨量偏少,日照充足。春暖、夏热、秋凉、冬寒,四季分明。多年平均日照时数 $2\,204.4 \sim 2\,427.6 \text{ h}$;年平均气温 $13.9 \sim 14.3^{\circ}\text{C}$,一般最高气温 39°C ,最低气温 -9°C ;年平均降水量约 708.2 mm ;年均蒸发量约 $1\,685.9 \text{ mm}$;年平均风速 $3.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;年平均地表温度 15.9°C ;年平均相对湿度 71% ;无霜期约 211 d 。

1.2 样品采集

2018年10—12月进行土样采集。根据城市用

地分区,在商丘市城区选择科教区、工业区、居住区、商业区、医疗区、城市公园及道路 7 种建设用地分区,每种分区选择 3 个代表样区,科教区选择商丘学院、实验中学、长征路小学;工业区选择大鹏标牌厂、商丘风机厂、伟业床垫厂;居住区选择平台新苑、香格里拉、帝和小区;商业区选择沃尔玛、大商新玛特、丹尼斯;医疗区选择第一人民医院、第三人民医院、

眼科医院;城市公园选择宋城公园、南湖公园、汉梁公园;道路选择平原路、神火大道、文化路,共计 21 个样区。在每个代表样区的绿化带内设置 3 个采样点,共计 63 个采样点,采样点分布见图 1。每个采样点在 1 m² 的范围内,采用五点取样法取 0~10 cm 表层土壤,然后进行混合,用四分法留取土样 500 g 左右,阴凉处风干,研磨后过 100 目筛,备用。

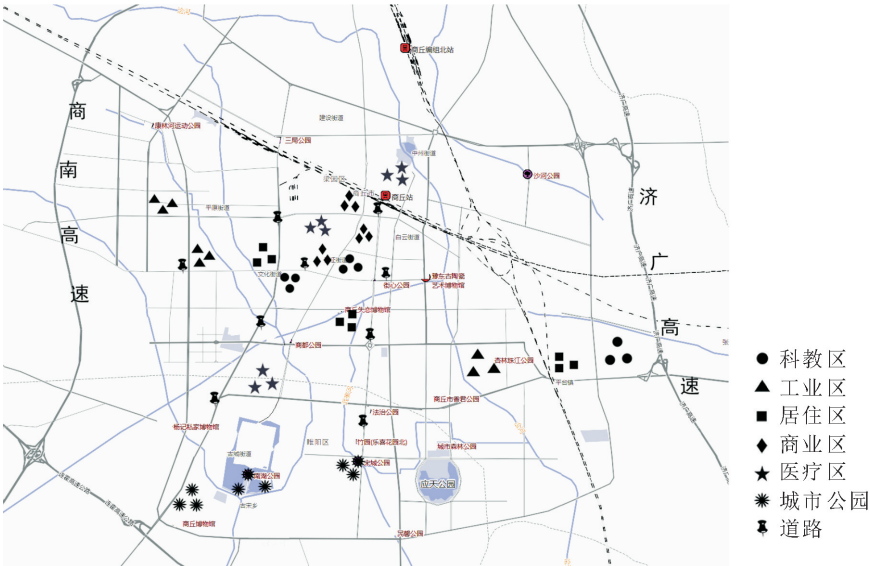


图 1 土壤采样点分布示意图

Fig. 1 Distribution diagram of soil sampling points

1.3 土壤指标测定

土壤重金属 Cu、Pb、Cr、Cd、Zn、Mn 测定。采用王水-高氯酸法对待测土样进行消煮,然后用原子吸收法测定^[12]。土壤有机质含量测定使用低温外热重铬酸钾氧化—比色法^[13]。土壤 pH 用上海雷磁 PHS-25 pH 计测定,水土质量比为 5:1。

1.4 土壤重金属污染与潜在生态风险评价方法

1.4.1 地质累积指数法 地质累积指数(I_{geo})= $\log_2[C_s/(k \times C_b)]$, C_s 为重金属的实测含量, C_b 为元素背景值,采用河南商丘地区土壤元素背景值^[14],Cu、Pb、Cr、Cd、Zn、Mn 元素背景值含量分别为 22.7、22.3、59.65、0.163、67.2、569 mg·kg⁻¹;k 为常数,取 1.5;参考周长松等^[15]地质累积指数分级

标准(表 1)。

1.4.2 潜在生态风险指数法 潜在生态风险指数 $E_{ir}=T_{ir} \times C_i/C_{ib}$, $R_1=\sum E_{ir}$, E_{ir} 为重金属 i 的潜在生态风险指数; C_i 为研究区域土壤重金属 i 的实测含量; C_{ib} 为土壤重金属 i 的背景值,采用河南商丘地区土壤元素背景值^[14]; T_{ir} 为重金属 i 的毒性响应系数,取 Cu、Pb、Cr、Cd、Zn、Mn 的毒性响应系数分别为 5、5、2、30、1、1^[16]; R_1 为土壤综合潜在生态风险指数。参考林承奇等^[17]的元素潜在生态风险分级标准(表 1)。

1.5 数据分析方法

用 SPSS 16.0 和 Excel 2003 分析及做图,并进行单因素方差及相关性分析。

表 1 地质累积指数(I_{geo})、潜在生态风险与污染程度分级

Table 1 The pollution degree of index of geo-accumulation (I_{geo}) and potential ecological risk

指标	分级						
地质累积指数(I_{geo})	<0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	>5
污染程度	无	轻度	中度	弱重度	重度	弱极度	极度
潜在生态风险指数(E_{ir})	<40	40~80	80~160	160~320	≥320		
潜在生态风险程度	轻度	中等	较高	高	很高		
综合潜在生态风险指数(R_1)	<120	120~240	240~480	≥480			
潜在生态风险程度	轻度	中等	较高	很高			

2 结果与分析

2.1 不同土壤重金属元素含量的总体统计分析

土壤重金属 Cu、Pb、Cr、Cd、Zn、Mn 含量、土壤有机质含量和土壤 pH 值 K~S 的 Z 统计量对应的相伴概率均大于 0.05(表 2),因此认为各测定指标均服从正态分布。从变异系数来看,重金属含量变异系数表现为 Pb>Cu>Cd>Zn>Cr>Mn,其中 Pb 的变异系数高达到 52.02%,说明 Pb 容易受到人为活动的干扰,其次为 Cu,其变异系数为

47.32%,而 Mn 的变异系数最小,为 12.7%,说明 Mn 受人类活动的影响较小,在不同建设用地分区土壤中分布比较均匀。与商丘地区土壤背景值相比较,6 种重金属 Cu、Pb、Cr、Cd、Zn、Mn 含量均超过背景值,分别是背景值的 1.40、1.41、5.14、28.28、1.42、1.03 倍,说明商丘市土壤重金属含量已经受到城市中各种人类活动的影响。土壤有机质含量也容易受到人类活动的影响,变异系数为 30.91%,平均含量为 2.10%;而土壤 pH 值变异系数较小,其值为 7.28~9.05,呈弱碱性。

表 2 各测定指标的描述性统计(n=63)
Table 2 Descriptive statistics of each measurement index (n=63)

指标	土壤重金属含量/(mg·kg ⁻¹)						有机质含量(%)	土壤 pH
	Cu	Pb	Cr	Cd	Zn	Mn		
最小值	1.76	10.54	193.33	1.82	46.73	384.34	0.33	7.28
最大值	81.43	76.34	466.67	8.66	148.38	781.18	3.33	9.05
均值	31.80	31.43	306.61	4.61	95.61	584.02	2.10	7.94
标准方差	15.049	16.350	57.990	1.524	22.392	74.170	0.649	0.335
变异系数(%)	47.32	52.02	18.91	33.08	23.42	12.70	30.91	4.21
Z 统计量	0.803	1.323	0.585	0.969	0.531	0.462	1.260	0.867
相伴概率(2-tailed)	0.540	0.060	0.884	0.305	0.941	0.983	0.083	0.440

2.2 商丘市不同建设用地分区土壤重金属分布特征

商丘市不同建设用地分区土壤均表现出不同程度的 Cu、Cr、Cd、Zn 污染,其中 Cd 污染最严重,是商丘地区背景值的 23.01~43.62 倍。不同建设用地分区土壤重金属含量相比较,科教区 Cu、Pb、Zn 含量最高,其中 Cu 含量与道路差异不显著,但显著高于其他分区,而 Pb 和 Zn 含量与工业区差异不显著,但显著高于其他分区;工业区 Cd 含量最高,是背景值的 43.62 倍,显著高于其他建设用地分区,

Cd 在其他分区中的分布基本一致,但均超过背景值;道路 Cr 和 Mn 含量最高,分别是背景值的 5.84 倍和 1.17 倍,Mn 在其他建设用地分区中分布基本一致;居住区的 Cd 和 Zn 含量最低;商业区的 Cr 含量最低,均显著低于工业区;而医疗区的 Cu、Pb 和 Mn 含量最低。各建设用地分区土壤的 Cu、Cr、Cd、Zn 重金属含量均超过背景值,Pb 含量在居住区、医疗区和城市公园低于背景值,其他均高于背景值,Mn 含量在科教区、工业区、医疗区和城市公园不超过背景值,而其他分区均高于背景值(表 3)。

表 3 不同建设用地分区土壤重金属分布特征
Table 3 Distribution characteristics of soil heavy metals in different construction land divisions (mg·kg⁻¹)

建设用地分区	Cu	Pb	Cr	Cd	Zn	Mn
科教区	48.07±7.53a	54.01±4.75a	342.22±9.30a	4.17±0.44b	119.30±5.68a	557.28±15.52b
工业区	30.27±4.85b	44.38±5.88ab	320.37±7.46ab	7.11±0.28a	111.81±7.93ab	561.59±21.54b
居住区	28.91±3.62b	20.30±1.10c	284.45±17.71bc	3.75±0.41b	77.43±6.12d	600.58±18.68b
商业区	24.63±4.22b	25.02±2.32c	254.07±16.12c	4.42±0.35b	91.56±6.54cd	592.03±20.72b
医疗区	23.34±2.60b	19.42±2.06c	300.74±15.13abc	4.34±0.42b	87.84±7.06cd	552.43±20.01b
城市公园	30.05±3.31b	19.56±2.16c	296.3±21.52abc	4.41±0.32b	79.66±2.58d	559.40±33.09b
道路	37.35±3.48ab	37.35±3.48b	348.15±25.81a	4.04±0.45b	101.67±3.12bc	664.85±23.40a
商丘地区背景值	22.7	22.3	59.65	0.163	67.2	569

注:同行数据不同小写字母表示不同建设用地分区间差异达 0.05 水平显著,下同。

2.3 商丘市土壤重金属污染评价

2.3.1 地质累积指数法评价 各建设用地分区土壤 Cd 的 I_{geo} 值均为 3~5(表 4),结合地质累积指数分级标准(表 1),各分区土壤均处于重度或弱极度污染水平,而 Cr 的 I_{geo} 值均为 1~2,因此均处于中

度污染水平,而 Mn 的 I_{geo} 值均小于 0,因此 Mn 均处于无污染水平。科教区 Cd 处于弱极度污染水平,Cr 处于中度污染水平,Cu、Pb、Zn 处于轻度污染水平,而 Mn 处于无污染水平;工业区主要为 Cd 和 Cr 污染,分别处于弱极度 Cd 污染和中度 Cr 污染,

Pb 和 Zn 处于轻度污染水平, Mn 和 Cu 处于无污染水平; 居住区、商业区、医疗区和城市公园均表现出中度 Cr 污染和重度或弱极度 Cd 污染, Cu、Pb、Zn、Mn 则处于无污染水平; 道路除了未产生 Mn 污染外, 其他各元素均有不同程度的污染。不同建设用

地分区土壤重金属 I_{geo} 平均值表现为 $Cd(4.16) > Cr(1.75) > Zn(-0.12) > Pb(-0.27) > Cu(-0.30) > Mn(-0.56)$, Cd 和 Cr 分别为弱极度污染和中度污染, 而 Zn、Pb、Cu 和 Mn 地质累积指数 I_{geo} 平均值均为负值, 属于无污染程度。

表 4 不同建设用地分区土壤重金属的 I_{geo} 值

Table 4 I_{geo} values of soil heavy metals in different construction land divisions

建设用地分区	Cu	Pb	Cr	Cd	Zn	Mn
科教区	0.30±0.30a	0.63±0.16a	1.93±0.04a	4.03±0.16b	0.23±0.07a	-0.62±0.04b
工业区	-0.38±0.31abc	0.30±0.20ab	1.84±0.03ab	4.85±0.06a	0.12±0.11a	-0.61±0.05b
居住区	-0.37±0.26abc	-0.74±0.07c	1.64±0.10bc	3.86±0.18b	-0.42±0.12c	-0.51±0.04ab
商业区	-0.82±0.46c	-0.48±0.15c	1.48±0.09c	4.14±0.11b	-0.17±0.11bc	-0.53±0.05ab
医疗区	-0.62±0.17bc	-0.86±0.16c	1.73±0.07abc	4.09±0.15b	-0.23±0.11bc	-0.64±0.05b
城市公园	-0.24±0.15abc	-0.84±0.15c	1.70±0.11abc	4.14±0.12b	-0.35±0.05c	-0.63±0.09b
道路	0.07±0.15ab	0.10±0.15b	1.93±0.11a	3.98±0.15b	0.01±0.04ab	-0.37±0.05a

2.3.2 潜在生态风险指数法评价 由表 5 可以看出, 商丘市不同建设用地分区土壤 6 种重金属 E_{ir} 平均值表现为 $Cd(828.31) > Cr(10.30) > Pb(6.91) > Cu(6.78) > Zn(2.81) > Mn(1.02)$, 根据潜在生态风险分级标准(表 1), Mn、Zn、Pb、Cr、Cu 在各分区中均表现为轻度潜在生态风险($E_{ir} < 40$), 而各分区土壤 Cd 的 E_{ir} 为 630.31~1 309.08, 均达到较高的潜在生态风险程度, 因此, Cd 是商丘市城

区最主要的致险因子, 其中, 工业区 Cd 潜在生态风险指数最高。各用地分区 R_1 值为 666.37~1 340.75, 均达到较高的风险程度, 工业区 R_1 最高, 而科教区和居住区最低。重金属 Cd 对 R_1 的贡献达到 95.81%~97.64%, 而 Mn、Zn、Pb、Cr 和 Cu 对 R_1 的贡献不超过 5%, 可见 Cd 是商丘市城区重要的污染因子。

表 5 不同建设用地分区土壤潜在生态风险指数评价结果

Table 5 Potential ecological risk assessment of soil heavy metals in different construction land divisions

建设用地分区	E_{ir}						R_1
	Cu	Pb	Cr	Cd	Zn	Mn	
科教区	9.00±1.66a	11.16±1.06a	11.62±0.31a	630.31±80.63b	3.31±0.17a	0.96±0.03b	666.37
工业区	6.67±1.07b	9.95±1.32ab	10.74±0.25ab	1309.08±51.87a	3.33±0.24ab	0.99±0.04b	1 340.75
居住区	6.37±0.80b	4.55±0.25c	9.54±0.59bc	690.84±74.88b	2.30±0.18d	1.06±0.03b	714.65
商业区	5.42±0.93b	5.61±0.52c	8.52±0.54c	814.36±63.74b	2.72±0.19cd	1.04±0.04b	837.67
医疗区	5.14±0.57b	4.35±0.46c	10.08±0.51abc	798.28±78.25b	2.61±0.21cd	0.97±0.04b	821.44
城市公园	6.62±0.73b	4.39±0.49c	9.93±9.72abc	812.39±58.54b	2.37±0.08d	0.98±0.06b	836.69
道路	8.23±0.77ab	8.38±0.78b	11.67±0.87a	742.94±83.19b	3.03±0.09bc	1.17±0.04a	775.42

2.4 商丘市土壤重金属、有机质含量及 pH 间相关性分析

Cu 与 Pb、Cr、Zn 均呈极显著正相关(表 6), 表明 Cu 与 Pb、Cr 或 Zn 来源可能一致; Pb 与 Cr、Cd、Zn 也表现出极显著正相关, 说明 Pb 与 Cr、Cd、Zn 来源相似; Cr 与 Zn、Mn 分别表现出极显著和显著正相关, Cd 与 Zn 为显著正相关, 表明 Cr 与 Zn 或 Mn 来源可能一致, Cd 与 Zn 来源可能一致。有机质含量与 6 种重金属元素含量均表现为正相关, 其中与 Cu 含量显著相关, 与 Pb 和 Zn 含量表现为极显著相关; 土壤 pH 与重金属 Pb 表现为显著负相关, 与有机质及 Zn 含量表现为极显著负相关, 与其他重金属含量相关性不显著。

3 结论与讨论

3.1 商丘市土壤重金属含量与人体健康

参考土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(GB 36600—2018), 建设用地中 Cu、Pb、Cd 含量分别超过 2 000、400、20 $mg \cdot kg^{-1}$ 时对人体健康可能存在风险。本研究中, 商丘市不同建设用地分区土壤 Cu、Pb、Cd 平均含量分别为 31.80、31.43、4.61 $mg \cdot kg^{-1}$, 均未超过建设用地土壤污染风险管制值, 但高于商丘地区土壤元素背景值。标准中对 Mn 和 Zn 没有做明确的规定, 但不同建设用地分区土壤 Mn 和 Zn 的平均含量均超过商丘地区土壤背景值。

表 6 商丘市不同元素含量进行相关性分析
Table 6 Correlation analysis of different element contents in Shangqiu City

相关系数	Cu	Pb	Cr	Cd	Zn	Mn	有机质
Pb	0.425 **						
Cr	0.423 **	0.375 **					
Cd	0.079	0.365 **	0.214				
Zn	0.400 **	0.672 **	0.350 **	0.301 *			
Mn	0.136	0.113	0.288 *	-0.045	0.079		
有机质	0.303 *	0.337 **	0.225	0.146	0.352 **	0.104	
pH	-0.231	-0.319 *	0.189	0.103	-0.334 **	-0.089	-0.407 **

注: ** 表示在 0.01 水平(双尾)显著相关,* 表示在 0.05 水平(双尾)显著相关。

3.2 商丘市不同土壤重金属污染特征

商丘市重金属主要为 Cd 和 Cr 污染,分别表现为弱极度 Cd 污染和中度 Cr 污染。本研究中,商丘市不同建设用地分区土壤 Cu、Cr、Cd、Zn 均出现富集现象,其中 Cd 富集程度最高。Cd 含量平均值达到商丘地区背景值的 28.28 倍;各分区土壤 Cd 的地质累积指数为 3.77~4.85,处于重度或弱极度污染水平;各分区土壤潜在生态风险指数为 630.31~1 309.08,属于很高的潜在生态风险程度。而工业区的土壤 Cd 含量、地质累积指数和潜在生态风险指数均显著高于其他分区,土壤 Cd 污染的来源除了地质活动、风化作用、大气沉降和成土过程次生富集等自然来源外,还包括采矿、电镀合金制造、有色金属冶炼、含镉蓄电池生产、固体废弃物和生活垃圾等^[18]。本研究所选工业区周围主要有铝产品加工厂、电子电气厂、汽配厂、医药厂、玻璃厂等,这些企业生产活动产生 Cd 重金属污染,导致土壤 Cd 严重超过土壤背景值,造成富集现象。且我国许多城市,例如洛阳、开封、南京等地区均受到了严重的 Cd 污染^[19-22]。地质累积指数法评价结果显示,商丘市 7 种建设用地分区土壤 Cr 均处于中度污染水平,潜在生态风险指数法评价结果均为轻度潜在生态风险,污染程度高于河南省其他城市,如郑州、洛阳、开封等^[19-20,23]。而 Pb 污染主要集中于科教区、工业区及道路,科教区 Pb 含量最高,其次为工业区和道路,这 3 种用地分区地质累积指数评价均属于轻度污染水平、轻度潜在生态风险,其他 4 个区域属于无污染水平。土壤 Pb 污染除自然来源外,主要的人为来源包括汽车废气、燃煤、油漆涂料、生活废弃物排放等^[24],而科教区、工业区及道路来自交通污染、燃料排放和生活垃圾的污染要高于其他地区,因此这些分区 Pb 含量显著高于其他分区,河南洛阳也表现出类似的结果^[19]。商丘市 7 种建设用地分区土壤 Cu、Zn、Mn 污染处于轻度污染或无污染水平,与开封具有相似的污染特征^[20]。

3.3 商丘市不同建设用地分区土壤重金属污染特征

不同建设用地分区中,工业区污染最严重,科教区和居住区最低,各分区土壤均达到较高的潜在生态风险等级。工业区采样点位于商丘市中部及西北部,工业等燃炭过程以及汽车尾气的排放可能是商丘市土壤重金属的重要来源。商丘市道路区域的重金属污染可能主要来自机动车尾气排放,以及车身、零件及轮胎等部位磨损释放出大量含 Cd、Cr 和 Pb 等的有害粉尘、气体^[15]。其中科教区、工业区和道路土壤重金属 Pb 含量最高,虽然目前使用的汽油中基本不含 Pb,但是以前长期使用含 Pb 汽油,可能导致道路两侧土壤中残留大量 Pb 元素^[25]。商丘市化学元素在市区集聚与供暖有很大关系,商丘市供暖主要是煤炭供暖,而煤炭中含有 Pb、Cd、Zn、Hg 等多种微量元素,煤炭的燃烧导致这些微量元素沉积在土壤中。科教区、工业区、道路人口流动性比较大,土壤重金属含量也较高,原因可能是汽车尾气、生活废弃物以及产品包装物污染所致。商丘市 Cd 和 Cr 污染较严重,其中 Cd 是商丘市城区最主要的致险因子,对综合潜在生态风险指数(R_1)的贡献最大,其污染源主要是铅锌矿,以及有色金属冶炼、电镀和用镉化合物作原料或触媒的工厂^[26]。Cr 污染来自铬矿冶炼、耐火材料、电镀、制革、颜料和化工等工业生产以及燃料燃烧排出的含铬废气、废水及废渣等^[27]。因此,商丘市有必要加强土壤污染监测和防治;将部分高污染、高耗能工业企业搬迁出市区;同时借助西气东输工程契机,优化能源结构,推广使用清洁能源和新能源;加强对机动车尾气污染的监管,大力推广油改气;增加城区绿化覆盖率,减轻和消除由工业、交通、燃煤及人类日常活动带来的市区土壤重金属污染。

3.4 商丘市土壤重金属、有机质含量及 pH 值相关性

Pb-Cr-Cd-Zn、Cr-Zn-Mn 和 Cd-Zn 元素间显著正相关,这些组元素可能有相同或相似的污染来源。

土壤有机质与 Cu 显著正相关,与 Pb、Zn 极显著正相关,这与前人研究结果不一致,乔雪等^[27]指出,有机质含量与不同重金属含量之间没有明显的相关性,但土壤中有机质含量必定会对土壤重金属形态和环境效应产生重要影响,土壤有机质和重金属没有明显相关性的结论有待于进一步研究。孙花等^[28]研究指出有些地区多种土壤重金属含量与土壤有机质呈显著正相关,例如 Cr、Cu、Pb 和 Zn,但不同地区也表现出了相关性的差异,存在一些元素在某个区域具有相关性、而在另一些区域不相关的现象。土壤 Pb 和 Zn 受 pH 影响较大,土壤 pH 与重金属 Pb 和 Zn 表现为显著负相关关系,但前人研究指出土壤 pH 与 Cu 含量呈显著正相关,而与其他重金属不相关^[27],但本研究土壤 pH 与 Cu 呈不显著负相关关系,与 Pb 和 Zn 呈极显著负相关,这说明 Pb 和 Zn 受 pH 影响较大。分别作为阴离子和阳离子的 Cr 和 Cd,在土壤中迁移转化行为和 pH 的响应属于不同类型,但表现出了相同的响应类型,这可能与重金属在土壤中的存在状态及各元素的活性有关^[29]。

参考文献:

- [1] 张甘霖,赵玉国,杨金玲,等.城市土壤环境问题及其研究进展[J].土壤学报,2007,4(5):925-933.
ZHANG G L,ZHAO Y G,YANG J L,*et al.* Urban soil environment issues and research progresses[J]. Acta Pedologica Sinica,2007,4(5):925-933. (in Chinese)
- [2] TIAN H,WANG Y,XIE J,*et al.* Effects of soil properties and land use types on the bioaccessibility of Cd,Pb,Cr, and Cu in Dongguan City,China[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2020,104(1):64-70.
- [3] 郭世财,杨文权.重金属污染土壤的植物修复技术研究进展[J].西北林学院学报,2015,30(06):81-87.
GUO S C,YANG W Q. Research progress of phytoremediation technology to remediate heavy metal contaminated soil[J]. Journal of Northwest Forestry University,2015,30(6):81-87. (in Chinese)
- [4] CHEN D,CHEN H,ZHAO J,*et al.* Improving spatial prediction of health risk assessment for Hg,As,Cu, and Pb in soil based on land-use regression[J]. Environ Geochem Health, 2020,42(5):1415-1428.
- [5] ZHAO L,GONG D,ZHAO W,*et al.* Spatial-temporal distribution characteristics and health risk assessment of heavy metals in surface water of the Three Gorges Reservoir,China[J]. Science of The Total Environment,2020,704:134883.
- [6] 段志斌,王济,蔡雄飞,等.贵阳市城郊菜地土壤重金属污染评价[J].河北农业大学学报,2017,40(5):32-37.
DUAN Z B,WANG J,CAI X F,*et al.* Assessment on heavy metals pollution of suburban vegetable soil in Guiyang[J]. Journal of Hebei Agricultural University,2017,40(5):32-37. (in Chinese)
- [7] 师荣光,张又文,许萌萌,等.天津市郊区土壤重金属的污染评价与来源解析[J].农业环境科学学报,2019,38(5):1069-1078.
SHI R G,ZHANG Y W,XU M M,*et al.* Pollution evaluation and source apportionment of heavy metals in soils from Tianjin suburbs, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019,38(5):1069-1078. (in Chinese)
- [8] 段艺芳,任志远,张翀,等.能源富集区土壤重金属污染与生态安全研究——以陕北为例[J].生态环境学报,2018,27(9):1758-1767.
DUAN Y F,REN Z Y,ZHANG C,*et al.* Study on soil heavy metal pollution and ecological security in energy-enriched areas:a case study of northern Shaanxi, China[J]. Ecology and Environmental Sciences,2018,27(9):1758-1767. (in Chinese)
- [9] 李联队,弥云,谢毓芬,等.陕西花椒主产区部分土壤中重金属的分布规律研究[J].西北林学院学报,2019,34(5):115-121.
LI L D,MI Y,XIE Y F,*et al.* Distribution of heavy metals in the soil of the main prichly ash production area in Shaanxi Province[J]. Journal of Northwest Forestry University,2019, 34(5):115-121. (in Chinese)
- [10] 易文利,董奇,杨飞,等.宝鸡市不同功能区土壤重金属污染特征、来源及风险评价[J].生态环境学报,2018,27(11):2142-2149.
YI W L,DONG Q,YANG F,*et al.* Pollution characteristics, sources analysis and potential ecological risk assessment of heavy metals in different functional zones of Baoji City [J]. Ecology and Environmental Sciences,2018,27(11):2142-2149. (in Chinese)
- [11] 张妍,李玉嵩,谷志云,等.商丘城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价研究[J].环境科学与管理,2019,44(7):186-190.
ZHANG Y,LI Y S,GU Z Y,*et al.* Heavy metal pollution and potential ecological risk assessment in urban soils of Shangqiu City[J]. Environmental Science and Management, 2019, 44 (7):186-190. (in Chinese)
- [12] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社,2000.
- [13] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
- [14] 王春松,盛奇,裴瑞亮.河南商丘地区土壤元素基准值与背景值研究[J].安徽农业科学,2019,47(12):1-5.
WANG C S,SHENG Q,PEI R L. Study on soil element reference value and background value in Shangqiu region of Henan Province[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences,2019,47 (12):1-5. (in Chinese)
- [15] 周长松,邹胜章,李录娟,等.几种土壤重金属污染评价方法的对比[J].地球与环境,2015,43(6):709-713.
ZHOU C S,ZOU S Z,LI L J,*et al.* Comparison of evaluation methods for heavy metals contamination[J]. Earth and Environment,2015,43(6):709-713. (in Chinese)
- [16] 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.
XU Z Q,NI S J,TUO X G,*et al.* Calculation of meavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index [J]. Environmental Science & Technology, 2008,31(2):112-115. (in Chinese)

- 2008,31(2):112-115. (in Chinese)
- [17] 林承奇,胡恭任,于瑞莲,等. 九龙江近岸表层沉积物重金属污染评价及来源解析[J]. 中国环境科学,2016,36(4):1218-1225.
LIN C Q, HU G R, YU R L, *et al.* Pollution assessment and source analysis of heavy metals in offshore surface sediments from Jiulong[J]. River China Environmental Science, 2016, 36(4):1218-1225. (in Chinese)
- [18] 苗亚琼,林清. 广西土壤重金属镉污染及对人体健康的危害[J]. 环境与可持续发展,2016,41(5):171-173.
MIAO Y Q, LIN Q. Pollution caused by heavy metal cadmium to the soil in Guangxi and its harm to human health[J]. Environment and Sustainable Development, 2016, 41(5):171-173. (in Chinese)
- [19] 刘亚纳,朱书法,魏学锋,等. 河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价[J]. 环境科学,2016,37(6):2322-2328.
LIU Y N, ZHU S F, WEI X F, *et al.* Assessment and pollution characteristics of heavy metals in soil of different functional area in Luoyang[J]. Environmental Science, 2016, 37(6):2322-2328. (in Chinese)
- [20] 李一蒙,马建华,刘德新,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, LIU D X, *et al.* Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risk of urban soil in Kaifeng City, China[J]. Environmental Science, 2015, 36(3):1037-1044. (in Chinese)
- [21] 徐铭焰,林涛,余爱华,等. 南京市不同功能区路域表土重金属污染评价及相关性分析[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2014,38(6):65-71.
XU M H, LIN T, YU A H, *et al.* Assessment and correlation analysis on heavy metals contamination in urban road topsoils of different city zones in Nanjing[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2014, 38(6):65-71. (in Chinese)
- [22] 陈泽华,焦思,余爱华,等. 土壤重金属污染评价方法探析:以南京市为例[J]. 森林工程,2020,36(3):28-36.
CHEN Z H, JIAO S, YU A H, *et al.* Analysis on evaluation methods of heavy metal pollution in soil-taking Nanjing as an example[J]. Forest Engineering, 2020, 36(3):28-36. (in Chinese)
- [23] 余广学,张金震,王烨,等. 郑州市土壤重金属污染状况和质量评价[J]. 岩矿测试,2015,34(3):340-345.
YU G X, ZHANG J Z, WANG Y, *et al.* Investigation and evaluation of heavy metal pollution in soil from Zhengzhou city[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(3):340-345. (in Chinese)
- [24] 杨金燕,杨肖娥,何振立. 土壤中铅的来源及生物有效性[J]. 土壤通报,2005,36(5):765-772.
YANG J Y, YANG X E, HE Z L. Resource and bio-availability of lead in soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2005, 36(5):765-772. (in Chinese)
- [25] 潘含岳. 我国城市土壤重金属污染现状及评价研究综述[J]. 河北省科学院学报,2016,33(3):54-61.
PAN H Y. A review of the present situation and assessment on heavy metal contamination in urban soil of China[J]. Journal of the Hebei Academy of Sciences, 2016, 33(3):54-61. (in Chinese)
- [26] 孟可,张学林,秦建业,等. 我国大城市环境铅污染影响因素分析[J]. 环境科学学报,1995,15(2):135-141.
MENG K, ZHANG X L, QIN J Y, *et al.* Analysis of factors effecting lead pollution in urban environment of China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1995, 15(2):135-141. (in Chinese)
- [27] 宋玉婷,雷泞菲. 我国土壤镉污染的现状及修复措施[J]. 西昌学院学报:自然科学版,2018,32(3):79-83.
SONG Y T, LEI N F. China's cadmium pollution land status and restoration measures[J]. Journal of Xichang University: Natural Science Edition, 2018, 32(3):79-83. (in Chinese)
- [28] 乔雪,卢海军,刘姝,等. 齐齐哈尔市主城区道路绿地土壤重金属、pH、有机质含量及相关性研究[J]. 宁夏农林科技,2018,59(2):30-32,40.
QIAO X, LU H J, LIU S, *et al.* Study on correlation between soil heavy metals, pH value and organic matter in road greenbelt of Qiqihar[J]. Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2018, 59(2):30-32, 40. (in Chinese)
- [29] 孙花,谭长银,黄道友,等. 土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报,2011,34(4):82-87.
SUN H, TAN C Y, HUANG D Y, *et al.* Effects of soil organic matter on the accumulation, availability and chemical speciation of heavy metal[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2011, 34(4):82-87. (in Chinese)
- [30] 魏婷婷,张龙冲,朵海瑞,等. 豫北地区土壤重金属污染现状与潜在生态风险分析[J]. 河南农业大学学报,2010,44(4):471-475.
WEI T T, ZHANG L C, DUO H R, *et al.* Analysis on current situation and potential ecological risk of heavy metals pollution of soil in the north of Henan Province[J]. Journal of Henan Agricultural University, 2010, 44(4):471-475. (in Chinese)