

白宇明, 李永利, 周文辉, 等. 典型工业城市土壤重金属元素形态特征及生态风险评估[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 632-641.
BAI Yuming, LI Yongli, ZHOU Wenhui, et al. Speciation Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal Elements in
Soils of Typical Industrial City[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 632-641.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202109030113】

典型工业城市土壤重金属元素形态特征及生态风险评估

白宇明, 李永利, 周文辉, 胡浩远, 卢震, 边鹏
(中国地质调查局呼和浩特自然资源综合调查中心, 内蒙古 呼和浩特 010010)

摘要: 城市工业化发展易造成土壤重金属污染等环境问题。已有研究表明,土壤重金属对生态环境的危害不仅与其总量有关,更大程度上取决于重金属的赋存形态。为查明河套平原某典型工业城市城区土壤重金属的含量特征、赋存状态和风险状况,本文在该市不同功能区采集土壤样品 52 件,利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子荧光光谱法(AFS)等分析技术测定土壤重金属元素含量和赋存形态状况的基础上,采用风险评价编码法(RAC)对城区土壤重金属的生态风险进行评价。结果表明:①表层土壤重金属元素含量(除 As 外)均不同程度地高于河套平原背景值,Pb、Cr、Mn、Cd、Zn 的变异系数较大,空间分布不均匀,受人类活动影响显著;工业区重金属含量超过背景值程度最重,尤其是 Cd(背景值的 5.83 倍)和 Pb(背景值的 3.58 倍);道路重金属含量也明显高于背景值,Cd 是背景值的近 4 倍。②重金属 Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、As 元素形态以残渣态为主;Cr、Ni、Cu 和 As 的残渣态平均占比都大于 70%,Cd 的残渣态在各功能区约占 30%。③RAC 风险评价结果显示各功能区的 Cd 和工业区的 Pb 达到高风险等级,生态风险较大。研究结果可为城区土壤重金属潜在生态风险防范提供科学依据。

关键词: 城市土壤重金属; 形态分析; 电感耦合等离子体质谱法; 原子荧光光谱法; 功能区; RAC 生态风险评价要点:

- (1) 查明了河套平原某典型工业城市城区土壤重金属含量和形态特征,对重金属生态风险进行评价。
- (2) 重金属含量(除 As 外)均超过河套平原背景值;重金属形态以残渣态为主,Cd 和工业区 Mn、Zn、Pb 的离子交换态、碳酸盐结合态占比较高。
- (3) 风险评价编码法显示各功能区的 Cd 和工业区的 Pb 达到了高风险等级。

中图分类号: O657.63; O657.31 文献标识码: A

城市土壤作为城市生态系统重要组成部分,是城市空间的重要载体,影响着城市的生态环境和人居环境质量^[1-4]。已有研究表明,国内外诸多城市的土壤发生了不同程度的重金属污染^[5-11],超标的重金属可导致水土污染,影响植物生长,甚至通过食物链危害人类健康,对城市生态系统产生直接和潜在健康威胁^[12-14]。而土壤重金属的迁移转化和毒理效应不仅与重金属总量相关,也与重金属在土壤中的赋存形态关系密切^[15-17]。

近些年来,众多学者从不同角度陆续开展了城

市土壤重金属研究。Klees 等^[18]研究发现德国威斯特伐利亚街道灰尘中多氯联苯等有机污染物浓度随样品粒径的减小而增大,其污染源头主要来自工业生产。Nezat 等^[19]研究发现美国华盛顿州斯波坎市的居民区和公园表土中 As、Pb 和 Zn 的含量均大于郊区。姚文文等^[11]研究发现重庆市主城区 Cd 污染严重,且其非残渣态比例较高,存在较大的潜在生态风险;于泓等^[20]、吴金莲^[21]、刘亚纳等^[22]、杜庆才等^[23]分别对川西九龙地区锂铍矿区、北京城市流域底泥、河南洛阳城市污水处理厂污泥、安徽蚌埠市污

水处理厂污泥中重金属形态分布特征及其生态风险进行分析,查明了重金属各种形态占比情况,为矿区和污泥重金属危害的评估提供科学依据;杨奕等^[24]对海南海口城市水体底泥中重金属含量分布、形态特征研究发现,Hg、Pb、Zn 元素含量表现出市区高于周边的规律。一些学者针对内蒙古包头市土壤重金属空间分布特征、污染评价和生态风险评价等开展了一些研究,查明了包头市城区土壤污染现状^[25-27]。对城市土壤重金属风险评价方法主要有地累积指数法、潜在生态危害指数法、内梅罗综合指数法等^[28],各种方法也都存在一定的局限性。实际上,重金属的生物毒性很大程度取决于元素的化学形态,风险评价编码法(RAC)则是一种基于重金属形态学的风险评价方法,具有较强的科学性^[29-30]。

本次研究系统采集了河套平原某典型工业城市城区不同功能区土壤样品,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子荧光光谱法(AFS)对 8 种重金属元素的含量和形态特征进行研究,以期查明重金属元素的分布和赋存状态,运用 SPSS 进行土壤重金属含量参数统计分析,并采用风险评价编码法(RAC)探讨土壤重金属污染程度,为城市土壤环境保护和居民健康保障提供基础数据。

1 研究区概况

研究区是河套平原某市政治、文化和经济功能集中的中心城区,该市是中国重要的基础工业基地和全球轻稀土产业中心。研究区为半干旱半湿润的温带大陆性气候,城区年降水量 300~400mm,主要集中在夏季,其中 7~8 月占全年降水量的 50% 以上,常住人口达到 289.7 万人。城区北部为山地,南部为山前平原地貌;土壤类型主要有栗钙土、棕钙土、灰褐土、草甸土、风沙土等,大部分呈地带性分布,其余则呈零散分布。矿产资源非常丰富,占优势地位的矿产主要为铁、金、稀土、铌、膨润土等^[31]。城区的西部与南部分布有钢铁厂、化工厂和电厂等高排放企业的工业区,是国家重要的能源、原材料、稀土、新型煤化工和装备制造基地,同时也是区域污染的主要来源。城区东部和北部的生活区主要分布有居民区和城市公园绿地,公园面积超过 1866hm²。

2 实验部分

2.1 样品采集与制备

为更好地查明城市不同功能区土壤重金属分布特征和受人类活动的影响程度,2020 年 8~9 月在

河套平原某市主城区的工业区、城市道路、居民区和城市绿地采集地表 0~20cm 的土壤样品共 52 件(包括:工业区 21 件,城市道路 12 件,居民区 11 件,城市绿地 8 件),采用“五点取样法”将临近相同类型的 5 个土样均匀混合,质量大于 1kg(图 1)。土壤样品在室内充分自然风干后,剔除植物残体、碎石等杂质,经研磨过 1mm 和 0.25mm 孔径的尼龙筛后装入聚乙烯塑料瓶中保存待测。

为避免样品污染,样品采集和制备全流程均使用木头、塑料等非金属用具。

2.2 样品分析测试方法及数据质量

土壤重金属元素全量和形态含量由华勘五一四地矿测试实验室完成分析。土壤样品经消解或逐步提取后,采用表 1 所示的测试方法和设备分析测定元素全量或形态含量。

采用逐步提取法,分析土壤 8 种重金属元素 7 种形态含量,即:水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、弱有机结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态和残渣态。分析测试具体步骤如下。

(1)水溶态:称取 100 目样品 2.5g 于烧杯中,加 25mL 蒸馏水,离心 20min,滤液按表 1 测定相关元素。向残渣中加入约 100mL 水洗涤沉淀,于离心机上离心 10min,留下残渣。

(2)离子交换态:向残渣中加入 25mL 氯化镁溶液,分取 5mL 清液,加 2 滴硝酸,加水定容至 10mL,摇匀,用于 ICP-MS 测定 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、Mn 含量,AFS 法测定 As 含量。

(3)碳酸盐结合态:向残渣中加入 25mL 乙酸钠溶液,分取 0.5mL 清液,加 2 滴硝酸,加水定容至 10mL,摇匀,按表 1 方法测定相关元素。

(4)弱有机结合态:向残渣中加入 50mL 焦磷酸钠溶液,分取 10mL 清液于预先已加入 5mL 浓硝酸和 1mL 浓高氯酸的 50mL 烧杯中,加入 1mL 盐酸,定容至 10mL,分取 1mL,加 2 滴硝酸,加水定容至 10mL,按表 1 方法测定相关元素。

(5)铁锰氧化物结合态:向残渣中加入 50mL 盐酸羟胺-盐酸溶液,摇匀,超声提取 60min,离心分离,残渣经水洗后,弃去水相留下残渣。分取 1mL 清液,加水定容至 10mL,按表 1 方法测定相关元素。

(6)强有机结合态:向残渣中加入 3mL 硝酸和 5mL 过氧化氢,摇匀,83℃ 水浴恒温 1.5h,补加 3mL 过氧化氢,继续水浴保温 70min,冷却至室温后,加 2.5mL 乙酸铵-硝酸混合溶液,定容至 25mL。离心

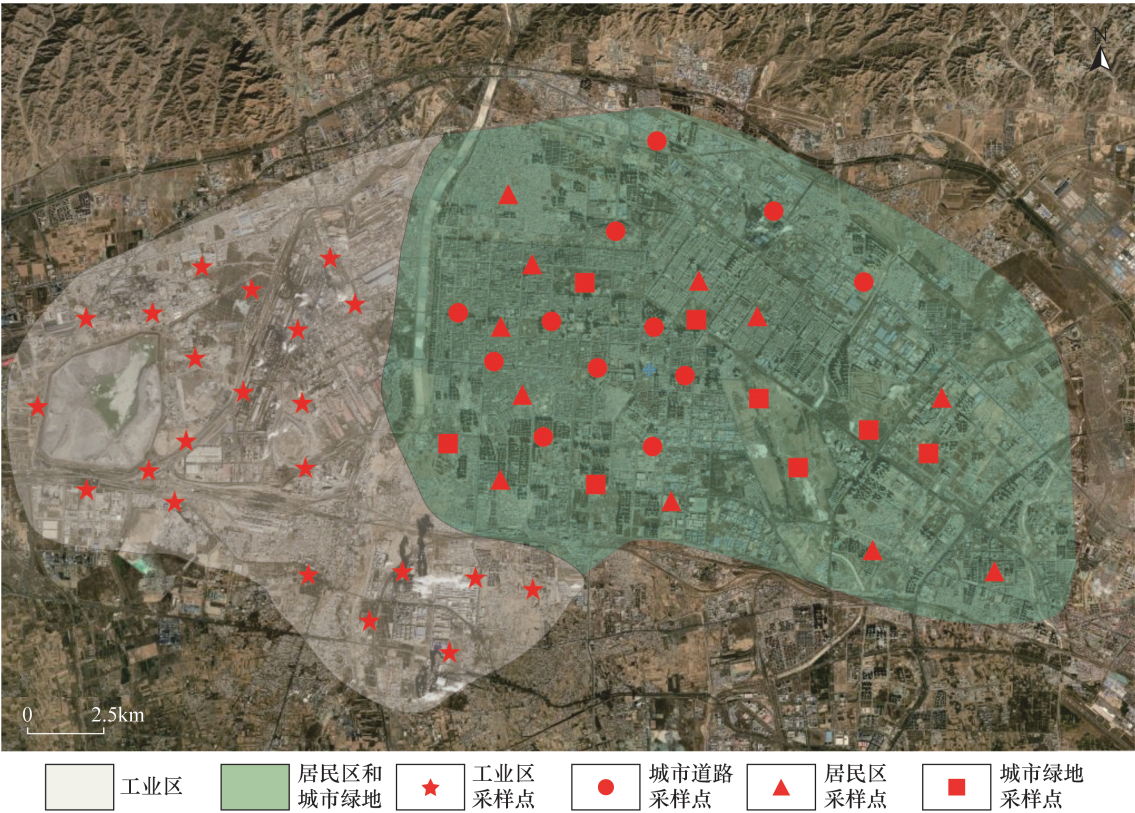


图1 研究区采样点分布图

Fig. 1 Map of the sampling sites in the study area

表1 土壤重金属总量和形态分析测试方法

Table 1 Analytical methods for content and speciation of heavy metals in soil

测试类型	测试项目	测试方法	仪器设备型号
总量分析	pH	离子选择性电极法 (ISE)	PXSJ - 226
	Mn、Zn、Cr、Ni	电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - OES)	Icap 6300
	Cu、Cd、Pb	电感耦合等离子体质谱法 (ICP - MS)	NEX 1000G
	As	原子荧光光谱法 (AFS)	XGY - 1011A
形态分析	Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、Mn	电感耦合等离子体质谱法 (ICP - MS)	NEX 1000G
	As	原子荧光光谱法 (AFS)	XGY - 1011A

20min 分离,清液稀释至 50mL 待测,弃去水相留下残渣。分取 1mL 清液,加水定容至 10mL,按表 1 方法测定相关元素。

(7)残渣态:将残渣风干、磨细、称重,计算残渣校正系数(d)。称取 0.2g 于坩埚中,水润湿,加盐酸、硝酸、高氯酸混合酸 5mL 和氢氟酸 5mL,电热板加热至高氯酸白烟冒尽。加 3mL 盐酸,定容至 25mL,按表 1 方法测定相关元素。

土壤重金属形态含量采用 ICP - MS 法测定,测定结果通过国家土壤重金属顺序提取形态标准物质 (GBW07441、GBW07445) 进行质量控制,总形态含量和总量的相对误差在 5% 以内,插入重复样品用于质量监控,抽取样品量 50% 的样品验证进行内部质量控制,样品精密度合格率大于 96%。

2.3 数据处理与评价方法

采用 Excel 2010 和 SPSS 26 软件对分析数据进行描述性统计,并绘制土壤重金属形态组成图。本次评价采用风险评估编码法 (RAC),这是基于形态学研究产生的一种评价方法,即重金属元素水溶态、可交换态和碳酸盐结合态 (三种形态也称重金属活性形态) 占总量的比例,是土壤重金属迁移能力的表征。其核心内容是以活性形态占各形态之和的比例,作为评价重金属对环境危害的风险评价指标,重金属活性形态占比越高,其对环境危害风险越大。活性形态所占比例与风险等级具体划分为:无风险 (< 1%);低风险 (1% ~ 10%);中风险 (10% ~ 30%);高风险 (30% ~ 50%);极高风险 (> 50%)^[32-33]。

3 结果与讨论

3.1 研究区土壤重金属含量总体特征

研究区城区土壤重金属含量统计参数如表 2 所示。土壤重金属含量平均值与河套地区背景值的比值排序为：Cd (4) > Cr (2.52) > Pb (2.33) > Zn(1.97) > Cu (1.8) > Mn (1.56) > Ni (1.52) > As(0.79),除 As 外,其他 7 种重金属元素均不同程度地高于背景值。变异系数是土壤元素含量离散程度的反映,变异系数越大,土壤重金属受人为扰动影响的可能性越大,空间变异性往往也较明显^[34]。

表 2 研究区土壤重金属含量统计参数

Table 2 Statistical parameters of soil heavy metal contents in soils of the study area

项目	Cr	Mn	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	As
最大值(mg/kg)	616.40	6535.00	75.58	347.60	78.07	0.96	499.50	14.22
最小值(mg/kg)	39.44	487.70	7.92	45.31	15.61	0.07	12.77	1.88
平均值(mg/kg)	103.63	888.40	28.33	115.84	26.04	0.20	39.05	6.38
标准差(mg/kg)	104.46	868.63	9.83	71.36	10.55	0.17	67.58	1.78
变异系数(%)	100.80	97.77	34.70	61.60	40.51	85.00	173.06	27.90
平均值与背景值比值	2.52	1.56	1.52	1.97	1.80	4.00	2.33	0.79
河套地区背景值	41.16	570.61	18.64	58.78	14.47	0.05	16.75	8.05

注：河套地区背景值引自王喜宽等^[35]。

表 3 研究区不同功能区土壤重金属含量统计特征

Table 3 Statistical characteristics of soil heavy metal contents in different functional areas of the study area

功能区	项目	Cr	Mn	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	As	pH
道路	最大值(mg/kg)	177.30	1405.00	39.03	200.20	78.07	0.32	50.34	8.09	8.90
	最小值(mg/kg)	57.43	487.70	20.61	58.97	16.42	0.10	16.29	4.80	7.76
	平均值(mg/kg)	93.44	752.46	28.47	109.95	30.14	0.20	31.42	5.96	8.36
	标准差(mg/kg)	37.72	268.29	6.54	41.95	15.96	0.08	11.57	0.77	0.38
	变异系数(%)	40.37	35.66	22.97	38.15	52.95	40.00	36.82	12.92	0.05
	平均值与背景值比值	2.27	1.32	1.53	1.87	2.08	3.92	1.88	0.74	0.96
工业区	最大值(mg/kg)	616.40	6535.00	46.52	347.60	42.10	0.96	499.50	14.22	9.82
	最小值(mg/kg)	39.44	540.30	7.92	58.20	16.31	0.08	12.77	3.14	7.21
	平均值(mg/kg)	140.01	1204.69	29.79	157.45	27.04	0.29	60.04	6.94	8.46
	标准差(mg/kg)	151.39	1234.60	8.69	88.34	7.34	0.23	102.11	2.39	0.5
	变异系数(%)	108.13	102.48	29.17	56.11	27.14	79.31	170.07	34.44	0.06
	平均值与背景值比值	3.40	2.11	1.60	2.68	1.87	5.83	3.58	0.86	0.97
居民区	最大值(mg/kg)	192.60	736.30	75.58	122.40	48.77	0.19	36.26	6.74	8.75
	最小值(mg/kg)	53.25	504.40	19.54	48.18	17.06	0.07	15.27	1.88	7.97
	平均值(mg/kg)	77.16	594.20	29.22	80.88	25.16	0.11	20.22	5.55	8.40
	标准差(mg/kg)	39.03	89.15	15.36	24.24	9.01	0.03	5.79	1.22	0.29
	变异系数(%)	50.58	15.00	52.57	29.97	35.81	27.27	28.64	21.98	0.03
	平均值与背景值比值	1.87	1.04	1.57	1.38	1.74	2.13	1.21	0.69	0.96
城市绿地	最大值(mg/kg)	67.73	564.20	27.87	89.56	19.91	0.19	30.97	8.02	9.14
	最小值(mg/kg)	53.72	508.80	21.16	45.31	15.61	0.07	15.42	5.86	8.28
	平均值(mg/kg)	59.78	533.50	23.07	63.50	18.51	0.12	21.30	6.69	8.67
	标准差(mg/kg)	4.83	23.14	1.62	8.88	1.60	0.04	3.43	0.80	0.24
	变异系数(%)	8.08	4.34	7.02	13.98	8.64	33.33	16.10	11.96	0.03
	平均值与背景值比值	1.45	0.93	1.24	1.08	1.28	2.49	1.27	0.83	1.00

碱性。从元素来看,除 As 外,其余 7 种重金属元素均表现出不同程度的相对富集现象,尤其以 Cd 的富集最为明显;从功能区来看,工业区的重金属富集作用最明显,如 Cd 平均值是背景值的 5.83 倍,Pb 是背景值的 3.58 倍;城市道路重金属 Cd 是背景值的近 4 倍,Cr、Zn、Cu、Pb 约是背景值的 2 倍;居民区和城市绿地除 Cd 平均值达背景值 2 倍以上,其余重金属平均值接近于背景值,受人为扰动叠加影响不明显。工业区和道路的变异系数均较大,尤其是工业区 Pb(170.07%)、Cr(108.13%)、Mn(102.48%)和 Cd(79.31%),表明强烈的工业活动和城市交通使得土壤中重金属积累明显,空间变异性较大。

3.3 研究区土壤重金属形态特征

土壤重金属元素形态特征可以指示土壤重金属

活性以及生物有效性,是重金属污染研究的一项重要参数^[36]。表 4 是研究区不同功能区 52 件土壤重金属的形态分布平均含量特征,可见同一功能区的不同种元素和不同功能区的同种元素均表现出一定的差异性。重金属 Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、As 元素形态以残渣态为主。由图 2 可见,Cr、Ni、Cu 和 As 的残渣态平均占比大于 70%,相对稳定,不易被植被吸收,生态风险较低;除工业区外,Mn、Zn 和 Pb 的残渣态占比均大于 50%;各功能区 Cd 的残渣态占比在 30%左右。值得注意的是,Cd 的离子交换态和碳酸盐结合态之和接近或超过 40%,而研究表明离子交换态最活跃且易转化为其他形态,碳酸盐结合态在 pH 较低时也容易发生迁移转化^[37],这两种形态易被植物吸收,进而通过食物链影响人类健康,

表 4 不同功能区土壤重金属元素形态平均含量特征
Table 4 Speciation of soil heavy metal elements in different functional areas

重金属元素	功能区	水溶态 ($\times 10^{-6}$)	离子交换态 ($\times 10^{-6}$)	碳酸盐结合态 ($\times 10^{-6}$)	腐植酸结合态 ($\times 10^{-6}$)	铁锰氧化物态 ($\times 10^{-6}$)	强有机结合态 ($\times 10^{-6}$)	残渣态 ($\times 10^{-6}$)
Cr	工业区	0.043	0.27	2.40	1.21	10.55	9.87	134.29
	道路	0.040	0.41	0.83	0.58	3.15	5.01	73.58
	居民区	0.086	0.44	0.54	0.72	1.89	2.13	50.0
	城市绿地	0.016	0.38	0.38	0.22	0.89	1.23	45.08
Mn	工业区	0.156	11.02	203.04	57.77	257.30	36.95	708.23
	道路	0.143	12.65	83.72	31.96	101.96	18.36	377.30
	居民区	0.118	8.34	65.53	28.19	83.18	10.53	335.33
	城市绿地	0.128	7.90	45.70	29.75	32.09	8.48	310.34
Ni	工业区	0.032	0.23	1.01	0.71	2.83	1.66	21.94
	道路	0.039	0.31	0.93	0.98	2.67	2.23	20.34
	居民区	0.029	0.25	0.73	0.97	1.60	1.31	16.01
	城市绿地	0.023	0.29	0.61	0.82	1.28	1.18	15.82
Cu	工业区	0.055	0.10	0.78	0.68	3.90	3.30	18.87
	道路	0.107	0.20	0.76	0.71	5.70	4.54	17.72
	居民区	0.080	0.16	0.82	0.98	4.31	1.41	14.60
	城市绿地	0.064	0.08	0.66	0.43	1.46	0.76	12.27
Zn	工业区	0.015	0.49	36.59	12.23	40.39	8.60	72.47
	道路	0.027	0.43	15.68	8.26	18.40	8.41	56.10
	居民区	0.026	0.52	21.27	10.82	21.25	4.63	42.35
	城市绿地	0.020	0.24	3.40	3.50	6.82	2.91	35.03
Cd	工业区	0.005	0.05	0.10	0.02	0.07	0.02	0.08
	道路	0.004	0.03	0.04	0.02	0.03	0.02	0.05
	居民区	0.004	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.04
	城市绿地	0.003	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.03
Pb	工业区	0.027	2.56	26.76	2.49	21.13	1.05	18.80
	道路	0.029	0.19	3.07	1.71	6.63	0.61	14.89
	居民区	0.028	0.22	2.89	1.67	6.52	0.58	13.73
	城市绿地	0.028	0.06	1.00	1.33	2.77	0.29	11.60
As	工业区	0.024	0.07	0.09	0.45	0.53	0.02	5.31
	道路	0.033	0.08	0.12	0.37	0.32	0.02	4.99
	居民区	0.033	0.06	0.12	0.37	0.25	0.01	4.33
	城市绿地	0.052	0.08	0.11	0.30	0.37	0.01	5.52

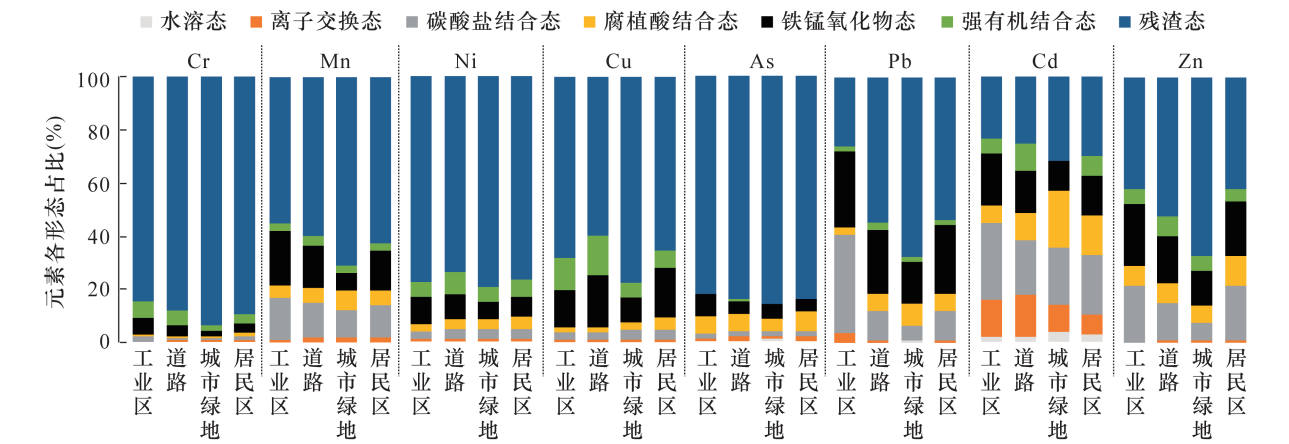


图2 研究区土壤重金属形态组成

Fig.2 Speciation composition of heavy metals in soils of the study area

存在比较大的生态风险。工业区 Mn、Zn、Pb 的离子交换态和碳酸盐结合态占比分别达到 16.8%、21.7% 和40.3%，潜在危害风险较大。

3.4 研究区重金属风险评价结果

目前国内外利用重金属形态分析工具研究风险,根据形态分析方法对应的风险限值,认为沉积物中重金属有不同的结合相^[38],这些结合相对应着不同的结合紧密程度,可以用风险评价编码法(RAC)来表征和规范,即按重金属元素水溶态、可交换态和碳酸盐结合态占总量的比例计算,城市表层土壤重金属的风险等级如表 5 所示。Cr、Ni、Cu、As 在各生态功能区均处于低生态风险等级;Mn 在各生态功能

区均为中生态风险等级;Zn 在城市绿地为低风险,其余均为中生态风险等级;Pb 在城市绿地为低生态风险等级,在道路和居民区为中生态风险等级,在工业区的活性形态占比达到 40.3%,为高生态风险等级,一般进入土壤中的 Pb 在土壤中易与有机物结合,不易溶解,容易被植物根系吸收。需要特别注意的是 Cd 元素,其活性形态占比在工业区为 44.93%,道路为38.14%,城市绿地为 35.48%,居民区为32.84%,均达到了高风险等级,Cd 的活性较强,极易造成土壤重金属污染从而威胁人类健康,应当给予足够的重视。

4 结论

通过对河套平原某典型工业城市城区工业区、道路、城市绿地和居民区土壤中的 8 种重金属总量和形态进行测定,分析了土壤重金属含量统计参数,结合 RAC 风险评价,识别了城市不同功能区土壤的潜在环境风险。研究区表层土壤 8 种重金属元素除 As 外,均不同程度地超过河套平原背景值,其中 Pb、Cr、Mn、Cd、Zn 的变异系数较大,受人类活动影响较大,空间分布差异明显。从功能区来看,工业区的重金属超过背景值的程度最重,尤其是 Cd 和 Pb;道路的重金属也超过背景值较多,Cd 是背景值的近 4 倍。重金属形态分布特征表明,Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、As 元素形态以残渣态为主,Cr、Ni、Cu 和 As 的残渣态平均占比都大于 70%,这几种元素相对稳定;Mn、Zn 和 Pb 三种元素的残渣态占比除工业区外,均大于 50%;Cd 的残渣态在各功能区占比仅 30%左右,其有效态占比接近 40%。RAC 风险评价显示 Cd 和工业区的 Pb 达到了高风险等级,Cd 化合

表 5 研究区土壤重金属的风险等级

Table 5 Risk level of heavy metals in soils of the study area							
重金属元素	功能区	活性形态占比(%)	风险等级	重金属元素	功能区	活性形态占比(%)	风险等级
Cr	工业区	1.71	低风险	Zn	工业区	21.72	中风险
	道路	1.53	低风险		道路	15.04	中风险
	城市绿地	1.61	低风险		城市绿地	7.05	低风险
	居民区	1.91	低风险		居民区	21.63	中风险
Mn	工业区	16.81	中风险	Cd	工业区	44.93	高风险
	道路	15.42	中风险		道路	38.14	高风险
	城市绿地	12.37	中风险		城市绿地	35.48	高风险
	居民区	13.93	中风险		居民区	32.84	高风险
Ni	工业区	4.48	低风险	Pb	工业区	40.30	高风险
	道路	4.65	低风险		道路	12.12	中风险
	城市绿地	4.61	低风险		城市绿地	6.37	低风险
	居民区	4.83	低风险		居民区	12.24	中风险
Cu	工业区	3.38	低风险	As	工业区	2.83	低风险
	道路	3.59	低风险		道路	3.93	低风险
	城市绿地	5.11	低风险		城市绿地	3.76	低风险
	居民区	4.74	低风险		居民区	4.12	低风险

物具有较大的生物毒性,易累积于人体诱发慢性疾病,需格外关注工业区土壤的 Cd 超标及其迁移活性,并定期监测,及时采取相应措施进行风险管控。

根据本次研究成果,建议在超过背景值严重且活性形态占比较高的区域,及时开展城市土壤污染详细调查,查明土壤污染状况和分布,建立污染地块清单和优先管控名录,因地制宜地实施污染调控和修复治理。

5 参考文献

- [1] Christian R K, Jeans M. Urban soil management: A growing concern [J]. *Soil Science*, 2000, 165 (1): 31 - 40.
- [2] 孙雪菲,张丽霞,董玉龙,等. 典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟[J]. *环境科学*, 2021, 42(3):1093 - 1104.
Sun X F, Zhang L X, Dong Y L, et al. Source apportionment and spatial distribution simulation of heavy metals in a typical petrochemical industrial city [J]. *Environmental Science*, 2021, 42 (3): 1093 - 1104.
- [3] 杨少斌,孙向阳,张骏达,等. 北京市五环内绿地土壤 4 种重金属的形态特征及其生物有效性[J]. *水土保持通报*, 2018, 38(3):79 - 85, 93.
Yang S B, Sun X Y, Zhang J D, et al. Speciation and bioavailability of four heavy metals in greenbelt soil within 5th ring road of Beijing City[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2018, 38(3):79 - 85, 93.
- [4] 徐国栋,葛建华,杜谷,等. 成都市中心城区地表沉积物中重金属分布及矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(4):418 - 428.
Xu G D, Ge J H, Du G, et al. The heavy metal distribution and mineralogical characteristics of surface sediments in Chengdu City [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(4):418 - 428.
- [5] Hui Y, Yuan S Y, Li M Y, et al. Evaluation of heavy metal contamination in agricultural topsoils in suburban Xuchang City, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(3):2475 - 2480.
- [6] 张军,高煜,王国兰,等. 典型河谷城市土壤重金属含量空间分异及其影响因素[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(6):1276 - 1285.
Zhang J, Gao Y, Wang G L, et al. Spatial differentiation and influencing factors of heavy metal content in soils of typical river valley city [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(6):1276 - 1285.
- [7] Li X Y, Cao Y J, Qi L, et al. The distribution characteristics of heavy metals in Guiyang urban soils [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2012, 31(2):174 - 180.
- [8] 滕吉艳. 上海城市中心区不同类型绿地土壤重金属污染特征[J]. *土壤通报*, 2021, 52(4):927 - 933.
Teng J Y. Contamination characteristics of heavy metals in soils from urban green space in central Shanghai [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52 (4): 927 - 933.
- [9] 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 risks of urban soils in Kaifeng City, China [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(3):1037 - 1044.
- [10] 江雅琪,桂和荣,陈晨,等. 宿州市城市景区水域底泥重金属含量特征及生态风险评价[J]. *环境化学*, 2021, 40(8):2410 - 2418.
Jiang Y Q, Gui H R, Chen C, et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in sediment in urban scenic area [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(8):2410 - 2418.
- [11] 姚文文,陈文德,黄钟宣,等. 重庆市主城区土壤重金属形态特征及风险评价[J]. *西南农业学报*, 2021, 34(1):159 - 164.
Yao W W, Chen W D, Huang Z X, et al. Speciation characteristics and risk assessment of heavy metals in soil in core zone of Chongqing [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2021, 34(1):159 - 164.
- [12] Liang S Y, Cui J L, Bi X Y, et al. Deciphering source contributions of trace metal contamination in urban soil, road dust, and foliar dust of Guangzhou, southern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695:133596.
- [13] 李括,彭敏,杨峥,等. 中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险[J]. *环境科学*, 2020, 41(4):1825 - 1837.
Li K, Peng M, Yang Z, et al. Trace metals pollution and health risks for planning area soils of 193 Chinese cities [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(4):1825 - 1837.
- [14] 张桂芹,谭路遥,张怀成,等. 济南城市主干道降尘重金属污染特征及生态风险评价[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(1):156 - 164.
Zhang G Q, Tan L Y, Zhang H C, et al. Heavy metal pollution characteristics and ecological risk assessment of dust falling on urban main road in Jinan [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(1):156 - 164.
- [15] 钱翌,张玮,冉德超. 青岛城市土壤重金属的形态分

- 布及影响因素分析[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 652–657.
- Qian Y, Zhang W, Ran D C. The chemical speciation and influencing factors of heavy metals in Qingdao urban soils [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(3): 652–657.
- [16] Sastre J, Hernández E, Rodríguez R, et al. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident[J]. Science of the Total Environment, 2004, 329(1): 261–281.
- [17] 耿源濛, 张传兵, 张勇, 等. 我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, 42(10): 4834–4843.
- Geng Y M, Zhang C B, Zhang Y, et al. Speciation and ecological risk assessment of heavy metal(loid)s in the municipal sewage sludge of China [J]. Environmental Science, 2021, 42(10): 4834–4843.
- [18] Klees M, Hiester E, Bruckmann P, et al. Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in street dust of North Rhine–Westphalia, Germany [J]. Science of the Total Environment, 2015, 511: 72–81.
- [19] Nezat C A, Hatch S A, Uecker T. Heavy metal content in urban residential and park soils: A case study in Spokane, Washington, USA [J]. Applied Geochemistry, 2017, 78: 186–193.
- [20] 于枫, 王伟, 于扬, 等. 川西九龙地区锂铍矿区土壤重金属分布特征及生态风险评价[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 408–424.
- Yu F, Wang W, Yu Y, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soils from Jiulong Li–Be mining area, western Sichuan Province, China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 408–424.
- [21] 吴金莲. 北京城市流域底泥重金属形态特征及其生态风险评价[J]. 水土保持研究, 2017, 24(5): 321–328.
- Wu J L. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of watershed in Beijing [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2017, 24(5): 321–328.
- [22] 刘亚纳, 郭旭明, 周鸣, 等. 洛阳城市污水处理厂污泥中重金属形态及潜在生态风险评价[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1217–1222.
- Liu Y N, Guo X Z, Zhou M, et al. Heavy metal speciation and its potential ecological risk assessment in sewage sludge of Luoyang [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2): 1217–1222.
- [23] 杜庆才, 石先阳, 丁艳, 等. 城市污泥重金属污染生态风险及健康风险评价[J]. 长春师范大学学报, 2020, 39(6): 171–178.
- Du Q C, Shi X Y, Ding Y, et al. Potential ecological risk and health risk assessment of heavy metals in a sewage treatment plant in Bengbu [J]. Journal of Changchun Normal University, 2020, 39(6): 171–178.
- [24] 杨奕, 马荣林, 张固成, 等. 海口城市水体底泥中重金属含量分布、形态特征及环境质量评价[J]. 生态科学, 2016, 35(1): 179–188.
- Yang Y, Ma R L, Zhang G C, et al. Distribution, speciation, and environmental quality assessment of heavy metals in sludge of water bodies of Haikou City [J]. Ecological Science, 2016, 35(1): 179–188.
- [25] 黄哲, 曲世华, 白岚, 等. 包头城区土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境工程, 2017, 35(5): 149–153.
- Huang Z, Qu S H, Bai L, et al. Spatial distribution characteristics and pollution assessment of heavy metal soils in urban areas of Baotou [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(5): 149–153.
- [26] 张连科, 张花娟, 黄学敏, 等. 包头市不同功能区土壤重金属污染评价[J]. 水土保持研究, 2016, 23(2): 352–356.
- Zhang L K, Zhang H J, Huang X M, et al. Assessment of soil heavy metal pollution in different function areas in Baotou [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2016, 23(2): 352–356.
- [27] 孙鹏, 李艳伟, 张连科, 等. 包头市典型工业区表层土壤中重金属污染状况及其潜在生态风险研究[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 433–439.
- Sun P, Li Y W, Zhang L K, et al. Heavy metal pollution in topsoil from the Baotou industry area and its potential ecological risk evaluation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 433–439.
- [28] 刘丹, 赵永红, 周丹. 赣南某钨矿区土壤重金属污染生态风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1556–1567.
- Liu D, Zhao Y H, Zhou D, et al. Ecological risk assessment of heavy metals pollution in a tungsten mine soil in south of Jiangxi Province [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1556–1567.
- [29] Jain C K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India [J]. Water Research, 2004, 38(3): 569–578.
- [30] Singh K P, Mohan D, Sing V K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti

- River sediments—A tributary of the Ganges, India[J]. Journal of Hydrology, 2005, 312(1): 14–27.
- [31] 白宇明, 李永利, 房利民. 包头市矿山地质环境现状和防治建议[J]. 中国矿业, 2020, 29(S1): 114–116.
Bai Y M, Li Y L, Fang L M. The current situation and prevention proposals of the mine geological environment in Baotou City[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(S1): 114–116.
- [32] 张塞, 于扬, 王登红, 等. 赣南离子吸附型稀土矿区土壤重金属形态分布特征及生态风险评估[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 726–738.
Zhang S, Yu Y, Wang D H, et al. Forms distribution of heavy metals and their ecological risk evaluation in soils of ion adsorption type in the rare earth mining area of southern Jiangxi, China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 726–738.
- [33] 杨颖, 孙文, 刘吉宝, 等. 北运河流域沙河水库沉积物重金属分布及生态风险评估[J]. 环境科学学报, 2021, 41(1): 217–227.
Yang Y, Sun W, Liu J B, et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Shahe Reservoir in northern Canal Basin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(1): 217–227.
- [34] 陈明, 李凤果, 师艳丽, 等. 赣南桃江河表层沉积物钨赋存特征及风险分析[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 1715–1723.
Chen M, Li F G, Shi Y L, et al. Occurrence characteristics and risk assessment of tungsten in surface sediments of Taojiang River in southern Jiangxi Province[J]. China Environmental Science, 2019, 39(4): 1715–1723.
- [35] 王喜宽, 黄增芳, 苏美霞, 等. 河套地区土壤基准值及背景值特征[J]. 岩矿测试, 2007, 26(4): 287–292.
Wang X K, Huang Z F, Su M X, et al. Characteristics of reference and background values of soils in Hetao area[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(4): 287–292.
- [36] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Trace metal speciation in the Yamaska and St. François Rivers (Quebec)[J]. NRC Research Press Ottawa, 1980, 17(1): 90–105.
- [37] 陆泗进, 王业耀, 何立环. 风险评估代码法对农田土壤重金属生态风险的评价[J]. 环境化学, 2014, 33(11): 1857–1863.
Lu S J, Wang Y Y, He L H. Ecological risk of heavy metals in agricultural soils assessed by risk assessment code[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(11): 1857–1863.
- [38] 范明毅, 杨皓, 黄先飞, 等. 典型山区燃煤型电厂周边土壤重金属形态特征及污染评价[J]. 中国环境科学, 2016, 36(8): 2425–2436.
Fan M Y, Yang H, Huang X F, et al. Chemical forms and risk assessment of heavy metals in soils around a typical coal-fired power plant located in the mountainous area[J]. China Environmental Science, 2016, 36(8): 2425–2436.

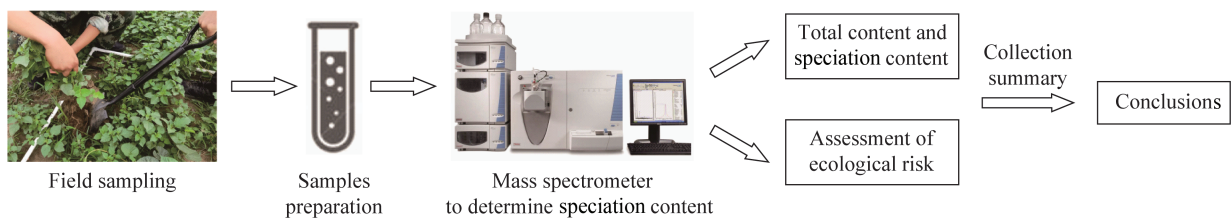
Speciation Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal Elements in Soils of Typical Industrial City

BAI Yuming, LI Yongli, ZHOU Wenhui, HU Haoyuan, LU Zhen, BIAN Peng

(Hohhot Center of Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Huhhot 010010, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The contents and speciation characteristics of heavy metals in soils of an urban area of the Hetao Plain were investigated, and the ecological risk of heavy metals was evaluated.
- (2) The contents of heavy metals (except As) exceeded the background value of the Hetao Plain. The speciation of heavy metals was mainly in residual fraction. The ion exchange fraction and carbonates bond fraction of Cd and Mn, Zn, Pb in industrial zones were relatively high.
- (3) The risk assessment code indicated that Cd and Pb in the industrial area reached the high-risk level.



ABSTRACT

BACKGROUND: The development of urban industrialization causes soil heavy metal pollution and other environmental problems. Studies have shown that the damage caused by soil heavy metals to the ecological environment is not only related to the total content, but also depends on the speciation of heavy metals.

OBJECTIVES: To investigate the content characteristics, speciation and risk status of heavy metals in soil of a city in the Hetao Plain.

METHODS: 52 soil samples were collected from different functional areas of the Hetao Plain, heavy metals were analyzed by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS), atomic fluorescence spectrometry (AFS) and other analytical methods to study the total content and speciation. The ecological risk of soil heavy metals was evaluated using the RAC risk assessment method.

RESULTS: The results showed that the contents of heavy metal elements (except As) in surface soil were higher than the background values in the Hetao Plain, the variation coefficients of Pb, Cr, Mn, Cd and Zn were large and the spatial distribution was not uniform, which were significantly affected by human activities. The heavy metal content in the industrial area exceeded the background value, especially Cd (5.83 times of background value) and Pb (3.58 times of background value). Road heavy metal contents were also significantly higher than the background value, Cd was nearly 4 times the background value. Except for Cd in industrial areas, other heavy metals were mainly in residual fraction. The residual fractions of Cr, Ni, Cu and As were more than 70%. The residual fraction of Cd in each functional region accounted for about 30%. RAC risk assessment results showed that Cd and Pb in industrial areas reached the high – risk level.

CONCLUSIONS: The research results provide scientific basis for identifying the potential environmental risks in urban area soil and proposing effective prevention.

KEY WORDS: heavy metals in urban soil; speciation analysis; inductively coupled plasma – mass spectrometry; atomic fluorescence spectrometry; functional areas; RAC ecological risk assessment