

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.016

北京某环路两侧土壤重金属污染风险评价*

许柏宁¹ 王 鹏¹ 王建壹¹ 王崇臣^{1,2**}

(1. 北京建筑大学城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京, 100044;
2. 北京建筑大学北京应对气候变化研究和人才培养基地, 北京, 100044)

摘 要 为了解北京市某环路两侧土壤重金属污染现状,对其 22 处采样截面的 44 个样品中的 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 总量进行测定,并用改进的 BCR 法对重金属形态进行分步提取和测定.结果表明,Cr、Pb 和 Cd 的总量分别是北京地区土壤背景值的 7.48、6.65 和 5.13 倍;从提取形态来看,6 种重金属主要以活性较低的还原态、氧化态和残渣态存在.采用 4 种评价方法从不同角度对研究区域土壤中重金属的污染风险进行了评价.基于总量的地累积评价结果显示,Cr、Pb 和 Cd 污染级别最高,Ni、Cu 和 Zn 次之;潜在生态风险指数法评价结果为 Cd>Pb>Ni>Cr>Cu>Zn;基于形态学的评价方法 RAC 风险评价法得到生物可利用性顺序为 Zn>Cd>Ni>Cu>Pb>Cr;而次生相与原生相比值法的结论是生物潜在可利用性依次为 Zn>Pb>Cd>Cu>Ni>Cr.

关键词 北京, 土壤, 重金属, 风险评价.

Evaluation of heavy metal pollution in the soil sampled from a ring road in Beijing

XU Boning¹ WANG Peng¹ WANG Jianyi¹ WANG Chongchen^{1,2**}

(1. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Ministry of Education, Beijing, 100044, China; 2. Beijing Climate Change Response Research and Education Center, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 100044, China)

Abstract: In order to evaluate the current soil pollution level of a ring road in Beijing, the total concentration of heavy metals including Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in 44 soil samples collected from 22 sectors were determined, and the chemical species of these heavy metals were extracted with modified BCR method. The results showed that the average of total content of Cr, Pb and Cd were 7.48, 6.65 and 5.13 times higher than their corresponding background concentrations in Beijing. Chemical species analysis revealed that these six heavy metals mainly existed as stable and inert forms like reducible, oxidizable and residual fractions. Additionally, four different methods were applied to evaluate the heavy metals pollution in the selected area. The results suggested that indexes of geo-accumulation based on total concentration were Cr > Pb > Cd > Ni > Cu > Zn; the potential ecological indexes were in the order of Cd, Pb, Ni, Cr, Cu and Zn. The risk assessment code based on chemical species implied that the potential bioavailability was in the order of Zn > Cd > Ni > Cu > Pb > Cr, while the assessment based on the ratio of secondary phase and primary phase revealed their biological potential availability sequence was Zn > Pb > Cd > Cu > Ni > Cr.

Keywords: Beijing, soil, heavy metal, risk assessment.

2014 年 3 月 17 日收稿.

* 环境科学与工程专业建设项目(PXM2013-014210-000157);北京市属高校高层次人才引进与培养计划和创新团队与教师职业发展计划-“青年拔尖人才培育计划(CIT&CD201404076);北京市优秀人才培养资助项目(2013D005017000004);北京建筑大学大学生科技研究项目.

** 通讯联系人, Tel:010-68322124; E-mail: chongchenwang@126.com

土壤作为环境中不可缺少的重要成分和珍贵资源,与人类的生存有着直接的关系.但是,近年来,高强度人类活动对土壤环境的影响越来越明显,土壤环境的污染问题日趋严重,其中重金属污染尤为严重^[1].因此,土壤重金属污染方面的研究已逐渐成为环境污染、控制与修复领域的重点和热点问题之一.

重金属进入植物体是其污染环境和危害人体健康最重要的途径之一.然而,土壤重金属生物有效性及其在生物体中的累积能力与土壤中重金属存在的化学形态密切相关.重金属总量只能反映出土壤中重金属的污染现状及富集信息,却无法反映重金属的迁移、转化及其对环境的影响程度^[2].因此,还需对重金属在土壤中存在的化学形态以及生物有效性进行分析.土壤中重金属元素的存在形态是衡量其环境效应的关键参数,它既能反映土壤中重金属的迁移、转化潜力以及对生态环境的潜在风险,又有助于预测土壤中重金属的临界含量、生物有效性和生物毒性,可为土壤中重金属污染的修复提供科学有效的依据.目前,国内外已有众多专家学者致力于对土壤中重金属形态的研究^[3-5].

本文采用欧共体标准物质局(European Communities Bureau of Reference)提出的提取法(简称BCR法)^[6]对北京市某环路两侧土壤进行提取和测定,并通过地累积指数法、潜在生态风险指数法、RAC风险评价法、次生相与原生相分布比值法从不同角度对重金属存在形态及污染情况进行了描述与评价.

1 实验部分

1.1 样品采集与制备

土壤样品的采集区域为北京某环路两侧绿化带,选取22个断面,取样深度为0—20 cm,在每个断面两侧分别采集土壤样品,共44个样品,断面地点分布如表1和图1所示.采样时间分别为2013年4月15日和16日(采样前10天内无降水事件).将采集的样品装入聚乙烯袋中带回实验室进行预处理.

先将所取土样自然风干,去除土样中的石子和动植物残体等异物,然后用FT102型微型土壤粉碎机将大颗粒土块粉碎,将过200目标准筛后的土壤样品储存在干燥箱中备用.

表1 采样地点分布

Table 1 Distribution of sampling locations

编号	地点	编号	地点	编号	地点
1-1	定慧寺(外)	8-2	肖村桥(内)	16-1	五棵松(外)
1-2	定慧寺(内)	9-1	黄土岗(外)	16-2	五棵松(内)
2-1	十八里店(外)	9-2	黄土岗(内)	17-1	学院路北航门口外环(北)
2-2	十八里店(内)	10-1	窑洼湖桥(外)	17-2	学院路北航门口内环(南)
3-1	东风桥(外)	10-2	窑洼湖桥(内)	18-1	惠新东桥(外)
3-2	东风桥(内)	11-1	朝阳公园桥(外)	18-2	惠新东桥(内)
4-1	公益桥(外)	11-2	朝阳公园桥(内)	19-1	花乡桥(外)
4-2	公益桥(内)	12-1	南坞桥(外)	19-2	花乡桥(内)
5-1	看丹桥(外)	12-2	南坞桥(内)	20-1	四季青桥(外)
5-2	看丹桥(内)	13-1	六郎庄(外)	20-2	四季青桥(内)
6-1	大红门东桥西(外)	13-2	六郎庄(内)	21-1	望京桥(外)
6-2	大红门东桥西(内)	14-1	五路居(外)	21-2	望京桥(内)
7-1	四惠桥(外)	14-2	五路居(内)	22-1	北辰桥西(外)
7-2	四惠桥(内)	15-1	岳各庄桥(外)	22-2	北辰桥西(内)
8-1	肖村桥(外)	15-2	岳各庄桥(内)		

1.2 样品分析

依据NY/T1377—2007规定的方法测定土壤样品pH.土壤样品中重金属总量提取采用GB/T 17141—1997规定的HCl-HNO₃-HF-HClO₄消解法,重金属形态分析采用改进的BCR连续提取法^[6].各提取液中的Cr、Ni、Cu、Zn、Cd和Pb等6种重金属元素的含量用日立Z-2000型原子吸收分光光度计测定.分别用火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法对空白样品做11次检测得出检出限(检出限为3倍溶液的标准偏差与标准曲线斜率的比值).利用火焰原子吸收法测定Cr、Ni、Cu、Zn和Pb的检出限分别为

0.0068、0.0170、0.0040、0.0032、0.0470 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 利用石墨炉原子吸收法测定 Cd 的检出限 0.0309 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.



图1 采样地点分布图

Fig.1 Map of sampling location distribution

2 结果与讨论

2.1 土壤 pH

低 pH 可提高一般重金属在土壤中的溶解度,使土壤对其吸附的能力降低^[7-10].可能的原因是, pH 降低后 H^+ 增多,使得大量重金属离子从胶体和粘土矿物颗粒表面上解吸到土壤溶液中.同时, pH 的降低使得重金属离子的溶解-沉淀平衡发生移动,促进了重金属阳离子的释放,提高了土壤中重金属的生物可利用性.本次采集的 44 个样品中, pH 值范围为 7.42—9.02, 均值为 8.13, 基本在北京土壤背景值 (pH 7.0—8.5)^[9] 范围内, 表明研究区域的土壤无明显酸化现象, 为重金属元素在土壤中保持相对稳定提供了先决条件.

表 2 列出了 1998 年—2012 年北京市大气 SO_2 及 NO_2 浓度情况, 从中可看出北京大气中的 SO_2 以及 NO_2 含量呈逐年下降趋势.但是, 相应年份酸雨出现的频率却并未与 SO_2 及 NO_2 浓度同步下降, 反而出现了逐年升高的趋势, 且降雨的 pH 值也逐年下降 (如表 3 所示). 因此, 土壤 pH 将可能随着降雨 pH 降低而降低, 最终导致土壤中重金属溶出并扩散, 从而加重污染^[9]. 由于土壤具有一定缓冲 pH 变化的能力, 所以尽管酸雨频率加大, 北京石灰性土壤的 pH 仍未出现快速、明显的酸化现象, 只是面临酸化的危险. 土壤环境的改变, 尤其是 pH 的改变, 可能会使土壤中的重金属得以释放. 造成这一变化的除了降水外, 一些突发性的土壤酸化或碱化事件也可能诱发这一变化^[8].

2.2 土壤重金属总量分析

将 22 个采样断面的 44 个土壤样品中 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 等 6 种重金属含量与北京地区土壤重金属背景值^[11] 比较 (见表 4) 可知, 6 种重金属的总量平均值均高于背景值. 其中, Cr、Pb 和 Cd 的总量平均值分别是北京土壤背景值的 7.48、6.65 和 5.13 倍. 结果表明, 该区域道路两侧土壤已遭受重金属污染, 这与有关文献报道内容相似^[10, 12-13]. 相关研究表明, 北京市主要高速路段两侧土壤中重金属 Pb 以及 Cd 同样含量较高, Pb 含量为背景值的 1.62—6.69 倍, Cd 为 5.97—18.74 倍^[10, 12]. 另有文献表明, 北京某东

西向主干道两侧土壤中的重金属含量超出北京市土壤重金属背景值数倍^[13],部分地区大气^[14]和土壤^[15]中的 Pb、Cd 也处于较高的浓度水平.由此可知,交通活动对公路两侧土壤重金属含量有着重要影响^[16-17],最为明显的是汽油燃烧、润滑油摩擦排放出的废气,以及轮胎和刹车里衬机械磨损形成的颗粒物,它们都是公路两侧土壤中重金属的主要来源.因此,交通繁忙路段或车流量较大区域的土壤中重金属含量相对较高.

表 2 北京地区 1998 年—2012 年大气中 SO₂ 和 NO₂ 的浓度(mg·m⁻³)

Table 2 Content of SO₂ and NO₂ in the atmosphere of Beijing region from 1998 to 2012

年份/年	SO ₂	NO ₂	年份/年	SO ₂	NO ₂
2012	0.028	0.052	2004	0.055	0.071
2011	0.028	0.055	2003	0.061	0.072
2010	0.032	0.057	2002	0.067	0.076
2009	0.034	0.053	2001	0.064	0.071
2008	0.036	0.047	2000	0.071	0.071
2007	0.047	0.066	1999	0.080	0.077
2006	0.053	0.066	1998	0.120	0.074
2005	0.050	0.066			

注:数据来源:北京市环境状况公报 1998—2012.

表 3 北京地区 1999 年—2012 年酸雨情况

Table 3 The acid rain situation of Beijing from 1999 to 2012

年份/年	降水 pH 平均值	检出 pH 范围	酸雨 频率/%	酸雨 次数	年份/年	降水 pH 平均值	检出 pH 范围	酸雨 频率/%	酸雨 次数
2012	5.34	—	28.1	—	2005	5.10	—	13.3	4
2011	5.52	—	9.8	—	2004	5.52	4.01—7.67	16.7	7
2010	5.08	—	25.5	—	2003	5.93	4.42—7.75	8.3	5
2009	5.64	—	25.0	—	2002	6.27	5.10—8.17	6.0	3
2008	—	—	—	—	2001	5.85	4.73—8.12	10.2	5
2007	5.11	—	24.4	—	2000	6.42	5.89—9.12	0	0
2006	6.18	—	3.8	—	1999	6.85	6.24—7.77	0	0

注:数据来源:北京市环境状况公报 1999—2012.

表 4 土壤中 6 种重金属总量平均值与背景值比较

Table 4 Comparison between the average values of determined concentrations for 44 soil samples and background

元素	背景值/ (mg·kg ⁻¹)	总量范围/ (mg·kg ⁻¹)	总量平均值±标准差/ (mg·kg ⁻¹)	超标倍数
Cr	29.8	174.55—339.02	222.82±36.40	7.48
Ni	26.8	75.73—276.81	125.48±53.91	4.68
Cu	18.7	21.89—198.42	39.36±25.87	2.10
Zn	57.5	45.14—181.76	82.70±31.55	1.44
Cd	0.119	0.34—1.05	0.61±0.16	5.13
Pb	24.6	44.71—519.86	163.56±84.73	6.65

注:超标倍数=总量平均值/背景值.

2.3 土壤重金属形态分析

重金属进入土壤后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合、吸附等各种反应,形成不同的化学形态,并表现出不同的活性^[18].而不同化学形态的重金属会引发不同的环境效应,产生不同的生物毒性.利用改进的 BCR 法对 22 个截面的 44 个采样点土壤中的重金属进行分形态提取,其分布特征如表 5 所示.

当土壤中的重金属以水溶态和乙酸可提取态存在时,对环境变化敏感,易于迁移转化,可被生物利用.在本研究中,Zn、Pb、Cr、Ni、Cu 和 Cd 等 6 种重金属的水溶态和乙酸可提取态之和分别为各自总量的 17.89%、1.98%、0.10%、2.80%、1.16% 和 2.47%.这组数据表明,Zn 的生物可利用部分比例较高,具有更

高的潜在生态风险.可还原态主要为铁锰氧化物结合态.铁锰氧化物主要通过吸附作用或共沉淀作用积累重金属,而重金属在还原条件下易被从铁锰氧化物中解析而进入土壤溶液,从而变成活性形态.在本研究中,Zn、Pb、Cu 和 Cd 等重金属的可还原态占各自总量的 22.61%、38.97%、17.14%和 16.07%.可氧化态包括有机结合态和硫化物结合态,本研究中 Ni、Cu 和 Cd 的可氧化态比例较高,分别为 10.42%、7.52%和 9.16%.残渣态主要存在于硅酸盐、原生和次生矿物等晶格结构中,为自然地质物理和化学风化的结果,与土壤的天然岩性直接相关,基本可反映出土壤背景值的高低^[19].本研究中 Cr、Ni、Cu 和 Cd 的残渣态比例较高,分别占各自总量的 93.68%、81.21%、74.18%和 72.30%.

表 5 土壤样品中 6 种重金属各形态含量及所占比例

Table 5 The ratios and concentrations of various forms of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in soil samples

元素	形态	最小值/ (mg·kg ⁻¹)	最大值/ (mg·kg ⁻¹)	平均值/ (mg·kg ⁻¹)	变异系数/%	所占比例均值/%
Zn	水溶态	0.6685	13.9984	1.6004	154.38	0.67
	乙酸可提取态	6.7997	153.2488	41.2867	92.01	17.22
	可还原态	19.1103	169.9601	54.1969	51.35	22.61
	可氧化态	7.7262	32.5988	15.6335	31.02	6.52
	残渣态	54.5005	1445.9000	126.9955	165.00	52.98
Pb	水溶态	0.2994	0.7111	0.1738	89.54	0.40
	乙酸可提取态	0.0718	1.6445	0.6905	59.06	1.57
	可还原态	0.6347	45.3541	17.0919	49.89	38.97
	可氧化态	0.2995	11.5250	1.5759	110.44	3.59
	残渣态	15.5292	40.8824	24.3245	25.87	55.46
Cr	水溶态	0.0025	0.0704	0.0157	91.22	0.01
	乙酸可提取态	0.0001	0.6111	0.1023	147.18	0.09
	可还原态	1.8795	7.4915	3.9838	34.63	3.39
	可氧化态	1.7589	7.5609	3.3266	36.53	2.83
	残渣态	49.8047	240.4809	110.1059	31.88	93.68
Ni	水溶态	0.1037	1.5899	0.1729	154.10	0.27
	乙酸可提取态	0.6631	5.9848	1.6412	75.22	2.53
	可还原态	1.9367	6.7595	3.6123	36.11	5.57
	可氧化态	4.3234	8.9643	6.7591	15.97	10.42
	残渣态	22.4752	143.3333	52.6543	50.03	81.21
Cu	水溶态	0.4917	1.3171	0.2514	113.67	0.46
	乙酸可提取态	0.0347	5.4111	0.3833	209.32	0.70
	可还原态	0.2675	108.7281	9.3344	168.22	17.14
	可氧化态	1.2049	15.4825	4.0944	74.80	7.52
	残渣态	15.7270	105.6373	40.3958	44.26	74.18
Cd	水溶态	0.0011	0.0151	0.0030	105.94	0.38
	乙酸可提取态	0.0017	0.1151	0.0164	123.02	2.09
	可还原态	0.0105	0.5035	0.1257	79.23	16.07
	可氧化态	0.0237	0.3502	0.0716	75.53	9.16
	残渣态	0.0630	1.3927	0.5655	72.57	72.30

注:所占比例均值=各形态均值/各形态均值之和

所研究区域土壤中的 6 种重金属主要以活性较低的还原态、氧化态和残渣态等形态存在,3 种形态之和与 5 种形态总和的比值分别为 82.11% (Zn)、98.02% (Pb)、99.90% (Cr)、97.20% (Ni)、98.84% (Cu) 和 97.53% (Cd),这与在其他区域的研究结果基本一致^[13].虽然这 6 种重金属在土壤中的惰性形态(还原态、氧化态及残渣态)存在含量远远高于活性形态,但是并不意味着这些惰性形态不会对环境对人体造成影响,只是这些形态造成直接危害的风险系数较低.当土壤环境发生变化(如 pH 由弱碱性^[10]变为酸性、氧化还原电位发生改变、有机物的含量发生改变)时,这些惰性形态也会转化为活性形态,从而间

接危害环境和人体,因此必须对惰性形态中还原态和氧化态给予足够多的关注。

2.4 土壤重金属污染状况评价

近年来,对土壤中重金属的评价方法有很多,如地累积指数法^[20]、潜在生态危害指数法^[21]、污染负荷指数法^[22-25]、RAC 风险评价法^[26-27]、内梅罗综合指数法^[28]、次生相与原生相分布比值法^[29-30]等。本文分别采用了基于土壤中重金属总量评价的两种方法(地累积指数法^[20]和潜在生态危害指数法^[21])和基于形态学评价的两种方法(RAC 风险评价法^[26-27]和次生相与原生相分布比值法^[29-30]),从不同角度对土壤重金属污染状况进行评价。

2.4.1 地累积指数法评价

地累积指数法^[20]是德国人 Muller 于 1979 年提出的用于研究水环境沉积物中重金属污染程度的定量指标法。近年来,很多学者也将此法用于土壤中重金属污染状况评价^[13]。计算公式为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_n / (K \times B_n)] \quad (1)$$

式中, C_n 表示实测值, B_n 表示背景值, K 表示背景值的变动系数(一般取 1.5)。 I_{geo} 值与重金属污染水平的关系如表 6 所示。

表 6 地累积指数(I_{geo})与污染程度分级

Table 6 Geo-accumulation indices (I_{geo}) and their corresponding pollution levels

I_{geo}	<0	0—1	1—2	2—3	3—4	4—5	>5
污染分级	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无	轻度	中等	偏重	重	严重	极严重

在地累积指数评价中, B_n 一般为地球化学背景值或者当地土壤背景值。本研究在评价过程中使用北京地区土壤背景值作为背景值(见表 4),用式(1)计算得到地累积指数评价结果如表 7 所示。由表 7 可以看出,针对 Zn、Cu 而言,绝大多数采样点属于轻度污染($0 < I_{\text{geo}} < 1$)或无污染($I_{\text{geo}} < 0$)。Pb、Cd 和 Ni 造成的污染程度差异较大,针对 Pb,有 21 个样品属于偏重污染,2 个样品属于重污染;针对 Cd 而言,10 个样品为偏重污染;针对 Ni 而言,6 个样品属于偏重污染。所有样品中,Cr 均为偏重污染($2 < I_{\text{geo}} < 3$)。

表 7 地累积指数法评价

Table 7 Assessment based on geo-accumulation index

土样标号	I_{geo}						土样标号	I_{geo}					
	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Cd		Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Cd
1-1	1.1	0.4	2.6	2.7	0	2.5	12-1	-0.6	2.3	2.2	1.5	0.4	1.5
1-2	-0.6	1.7	2.4	1.5	0	1.9	12-2	0	2.3	2.3	1.1	0.5	1.4
2-1	1	0.5	2.5	2.7	0.2	2.6	13-1	-0.3	1.9	2.5	1.6	0.3	1.6
2-2	-0.6	1.6	2.5	1.5	-0.2	1.7	13-2	-0.3	2.3	2.2	1	0.3	1.6
3-1	0.5	0.3	2.6	2.6	-0.1	2.2	14-1	-0.2	2.2	2.1	0.9	0.6	1.6
3-2	-0.3	2.6	2	1.1	0.5	1.3	14-2	0.1	2.9	2.1	1	1.1	1.4
4-1	-0.1	3.1	2	1.2	0.5	2.3	15-1	-0.5	1.4	2	1	-0.3	0.9
4-2	-0.3	1.9	2.5	1.4	0	1.6	15-2	-0.9	1.6	2	1.4	-0.1	1.5
5-1	0	2.9	2.2	1.1	0.8	1.6	16-1	-0.3	1.8	2.3	1.4	0.1	1.4
5-2	-0.1	2.8	2.1	1.2	0.7	1.5	16-2	0.4	2.4	2.1	1.1	0.9	1.4
6-1	-0.3	2.6	2.1	1.5	0.4	2	17-1	-0.3	2.2	2.2	1.2	0.6	1.5
6-2	0.9	0.5	2.9	2.8	0.2	2	17-2	-0.1	2.1	2.4	1.6	0.3	1.9
7-1	-0.5	2	2.5	1.4	0.4	1.2	18-1	-0.4	1.9	2.4	1.6	0.4	1.6
7-2	0.8	0.4	2.9	2.6	0	1.7	18-2	-0.4	2.3	2.2	1.7	0.6	1.8
8-1	-0.2	2.6	2.1	1.4	0.8	1.9	19-1	-0.1	2.4	2.4	1.6	0.3	2
8-2	0.3	0.3	2.6	2.6	-0.4	2.2	19-2	-0.5	1.8	2.4	1.7	-0.1	1.7
9-1	-0.4	2.2	2	0.9	0.2	1.7	20-1	-0.3	1.8	2.4	1.6	0.2	1.4
9-2	-0.4	2.7	2.1	1.4	0.3	2.5	20-2	-0.1	2.5	2.4	1.6	0.8	1.9
10-1	0	2.1	2.1	1.2	0.6	1.2	21-1	-0.2	1.8	2.3	1.7	0.5	1.9
10-2	-0.5	1.9	2.1	1.2	0.2	1.9	21-2	0.4	3.8	2.5	1.7	2.8	1.7
11-1	-0.5	1.9	2.5	1.6	0.2	1.7	22-1	-0.2	1.7	2.4	1.8	0	2
11-2	-0.5	1.8	2.2	1.1	0.4	1.3	22-2	-0.7	2.1	2.2	1.7	0.3	1.8

Pb 和 Cd 的重要来源是交通活动,而采样区域恰恰位于主干道交汇处或高速公路连接处等交通活动较为频繁的地区,很好地印证了这一联系.值得注意的是,交通活动并不是 Ni 元素的来源,其主要来源很可能是人类随机丢弃的干电池等含 Ni 废弃物^[13].

2.4.2 潜在生态风险指数法评价

潜在生态风险指数法是 1980 年瑞典科学家 Hakanson^[21] 提出的沉积物重金属污染评价方法.目前,该方法常被很多学者用于土壤重金属污染评价^[13,17].某一区域土壤中第 i 种重金属的污染系数 (C_r^i)、潜在生态危害系数 (E_r^i) 及多种重金属的潜在危害指数 (RI) 可分别表示为:

$$C_r^i = C_{\text{实测}}^i / C_0^i \quad (2)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_r^i \quad (3)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_{\text{实测}}^i / C_0^i \quad (4)$$

式中, C_r^i 为某重金属的污染系数; $C_{\text{实测}}^i$ 为该重金属元素的实测含量; C_0^i 为该元素的背景值 (见表 4); T_r^i 为重金属毒性响应系数,反映重金属的毒性强度 (本评价中毒性响应系数取值分别为: Zn = 1、Cr = 2、Cu = Ni = Pb = 5、Cd = 30^[31]); E_r^i 描述某种重金属的污染程度,可分为 5 个等级; RI 描述某采样点多种重金属的综合污染程度,可分为 4 个等级,见表 8.

表 8 潜在生态危害指标与污染程度关系

Table 8 Relationship between degree of pollution and indices of potential ecological risk assessment

E_r^i	<40	40—80	80—160	160—320	≥ 320
RI	<150	150—300	300—600	≥ 600	
污染程度	轻微	中等	强	很强	极强

根据潜在生态风险指数法公式计算,结果如表 9 所示.从整体上看,Cd 污染最为严重 ($E_r^i = 149.46$),这与地累积法得到的结论基本一致,同时与王鹏等^[13] 研究结果相符.6 种重金属潜在生态风险强度大致排序为: Cd > Pb > Ni > Cr > Cu > Zn.通过对各单项潜在危害系数进行统计,可获得所研究区域表层土壤的潜在生态危害指数 RI = 226.36,说明所研究区域表层土壤重金属污染存在中等生态危害,应对表层土壤重金属污染采取预防或修复措施,防止污染加剧.

值得注意的是,在潜在生态风险评价法中,还结合了污染负荷指数法^[23-26].这样既反映了潜在风险评价的特点,又能对研究路段综合污染情况进行很好的评价,最主要是能直观地反映各种重金属的污染贡献.

表 9 潜在生态风险指数法评价

Table 9 Assessment based on potential ecological risk index

指数类型	E_r^i						RI
	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Cd	
几何平均值	1.36	29.22	14.78	21.87	9.67	149.46	226.36
污染程度	轻微	轻微	轻微	轻微	轻微	强	中等

2.4.3 RAC 风险评价法

RAC (Risk Assessment Code) 风险评价法^[26-27] 是基于形态学研究而产生的一种评价方法,其主要对重金属存在于环境中的活性形态进行分析.重金属活性形态占各形态之和的比例越高,其对环境造成危害的风险越大.表 10 显示了活性形态所占比例与污染程度的关系.

表 10 活性形态所占比例与污染程度的关系

Table 10 Relationship between degrees of pollution and the ratio of active form

比例/%	<1	1—10	10—30	30—50	≥ 50
污染程度	无	轻度	中度	重度	极严重

在 RAC 风险评价中,重金属活性形态主要是水溶态和乙酸可提取态(用改进的 BCR 法提取)或可交换态和碳酸盐结合态(用 Tessier 法提取^[32]).本研究中的浸提法采用了前者,故以水溶态和乙酸可提取态作为重金属活性形态.表 11 显示了活性形态所占比例.由表 11 可看出,所研究区域 6 种重金属中 Pb、Cr 和 Cu 的活性形态含量较低,基本处于无污染等级;Ni 的形态含量多表现为轻度污染等级,极个别为无污染;Cd 的分布则很不均匀,主要为轻度污染,个别为中度污染,这种情况可能与总量分布情况和交通状况有关;污染最严重的为 Zn,大多数为中度或重度污染.总体污染情况为 Zn>Cd>Ni>Cu>Pb>Cr.

表 11 土壤样品中 6 种重金属元素活性形态所占比例

Table 11 The percentage of active form of 6 heavy metals in the soil samples

编号	活性形态所占比例/%						编号	活性形态所占比例/%					
	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Cd		Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Cd
1-1	32.06	1.12	0.03	5.79	1.16	6.52	12-1	18.74	1.01	0.56	4.19	1.09	0.67
1-2	9.44	1.01	0.09	1.01	1.82	4.21	12-2	12.49	1.09	0.01	2.58	0.30	1.67
2-1	25.04	2.09	0.01	3.02	1.19	1.52	13-1	7.22	2.53	0.10	0.95	1.86	2.82
2-2	18.68	2.10	0.06	0.85	1.77	2.78	13-2	10.96	0.72	0.01	3.74	0.32	0.31
3-1	52.65	2.46	0.01	0.28	0.28	0.93	14-1	19.57	1.22	0.02	7.49	0.60	2.16
3-2	16.96	3.33	0.08	1.33	0.72	18.33	14-2	22.02	0.64	0.01	15.46	0.80	4.48
4-1	27.55	2.25	0.01	2.68	0.60	1.58	15-1	58.55	0.74	0.01	0.22	0.43	1.14
4-2	27.88	0.46	0.53	1.68	4.62	2.27	15-2	17.25	3.61	0.08	3.04	2.75	3.14
5-1	25.81	1.33	0.00	4.26	0.37	0.90	16-1	19.67	2.59	0.24	1.50	2.50	2.28
5-2	32.31	0.39	0.01	13.24	1.23	3.70	16-2	12.88	1.79	0.01	9.60	1.75	2.22
6-1	2.46	1.53	0.20	3.23	1.01	1.62	17-1	10.49	2.08	0.01	7.88	1.35	1.83
6-2	13.14	2.55	0.01	2.23	0.44	2.30	17-2	10.93	2.57	0.09	1.09	2.36	2.05
7-1	16.85	1.16	0.50	4.81	0.62	1.11	18-1	27.87	4.51	0.10	1.14	1.66	0.99
7-2	6.58	2.44	0.01	5.03	0.10	0.30	18-2	5.39	3.89	0.12	3.14	2.01	4.73
8-1	18.26	2.83	0.10	2.32	1.28	2.12	19-1	21.16	1.37	0.24	1.14	0.23	0.89
8-2	5.81	1.51	0.00	2.87	0.66	2.57	19-2	12.06	2.77	0.21	4.59	2.31	3.40
9-1	22.31	5.47	0.25	1.67	1.87	5.75	20-1	4.46	1.07	0.06	0.80	0.43	4.87
9-2	36.09	2.10	0.01	4.93	0.70	1.31	20-2	15.92	1.30	0.21	4.23	1.35	3.17
10-1	6.63	1.56	0.00	2.89	0.38	2.47	21-1	7.25	2.23	0.12	2.27	1.85	12.85
10-2	51.49	2.29	0.01	0.73	0.69	1.15	21-2	21.64	2.24	0.08	1.14	2.31	9.54
11-1	10.08	4.62	0.08	0.87	0.85	2.05	22-1	9.39	1.42	0.13	2.11	1.01	1.94
11-2	8.97	1.80	0.00	2.07	0.79	2.56	22-2	11.74	3.78	0.18	4.02	1.22	3.03

2.4.4 次生相与原生相分布比值法评价

次生相与原生相分布比值法一般用来区分重金属的自然来源和人为来源,反映重金属化学活性和生物可利用性,同时评价重金属对环境污染的可能性大小.次生相所占比例越大,重金属污染物释放到环境中的可能性越大,对环境的潜在危害性也就越大^[29,30].其计算公式为:

$$RSP = M_{\text{sec}} / M_{\text{prim}} \quad (6)$$

式中,RSP 为表示污染程度的次生相与原生相比值, M_{sec} 为次生相(除残渣态以外的重金属形态之和), M_{prim} 为原生相(重金属残渣态).其污染等级分为 4 级,即 $RSP < 1$ 为无污染, $1 < RSP < 2$ 为轻度污染, $2 < RSP < 3$ 为中度污染, $RSP > 3$ 为重度污染.根据表 12 可知,6 种重金属元素的 RSP 均值分别为:1.249(Zn)、0.815(Pb)、0.074(Cr)、0.299(Ni)、0.348(Cu)、0.540(Cd),即生物潜在可利用性次序为:Zn>Pb>Cd>Cu>Ni>Cr.在所研究的路段,6 种重金属元素中有 5 种(Pb、Cd、Cu、Ni、Cr)的 RSP 值小于 1,即为无污染,Zn 的 RSP 值为 1.249,即轻度污染.这也说明,土壤中 Pb、Cd、Cu、Ni、Cr 这 5 种重金属元素主要为自然来源,少数为人为引入^[14],而 Zn 可能更多为人为引入.这意味着,6 种重金属元素中,Pb、Cd、Cu、Ni、Cr 释放到环境中的可能性很低,对环境的潜在危害性非常小,而 Zn 有释放到环境中的可能,对环境有一定的潜在危害.

表 12 次生相与原生相分布比值法评价

Table 12 Assessment Results based on Ratio of Secondary phase and Primary phase

编号	次生相与原生相比值(RSP)						编号	次生相与原生相比值(RSP)					
	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Cd		Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Cd
1-1	1.7	0.67	0.06	0.33	0.15	0.31	12-1	1.35	0.6	0.09	0.43	0.32	0.97
1-2	0.96	0.64	0.07	0.17	0.41	0.53	12-2	0.81	0.73	0.05	0.16	0.29	1.15
2-1	1.7	0.73	0.07	0.43	0.26	0.25	13-1	0.65	0.52	0.04	0.1	0.24	0.54
2-2	1.08	0.64	0.06	0.14	0.34	0.52	13-2	0.82	0.41	0.09	0.17	0.2	0.38
3-1	2.21	0.91	0.05	0.17	0.1	0.18	14-1	1.18	0.83	0.11	0.53	0.34	0.54
3-2	1.69	0.99	0.05	0.14	0.46	0.95	14-2	1.92	0.95	0.15	0.74	0.43	0.78
4-1	2.56	0.97	0.09	0.22	0.36	0.44	15-1	2.37	0.39	0.12	0.49	0.17	0.17
4-2	1.58	0.72	0.07	0.14	0.49	0.77	15-2	0.82	0.48	0.05	0.49	0.23	0.41
5-1	1.6	1.03	0.09	0.19	0.37	0.49	16-1	1.16	0.72	0.05	0.12	0.42	0.36
5-2	2.17	1.04	0.14	0.65	0.34	0.36	16-2	1.56	1.97	0.12	0.58	0.72	0.42
6-1	0.09	0.68	0.07	0.4	0.43	1.06	17-1	0.76	1.17	0.13	0.51	0.29	0.14
6-2	0.85	0.93	0.06	0.22	0.26	0.25	17-2	1.05	1.01	0.06	0.14	0.35	0.38
7-1	0.99	0.42	0.11	0.34	0.23	0.79	18-1	1.27	0.97	0.06	0.15	0.37	0.08
7-2	1.21	0.64	0.08	0.25	0.13	0.29	18-2	0.29	1.36	0.06	0.45	0.45	0.86
8-1	1.56	1.22	0.09	0.41	0.38	0.83	19-1	1.5	0.76	0.06	0.13	0.41	0.77
8-2	0.53	0.77	0.03	0.26	0.11	0.18	19-2	0.91	0.55	0.07	0.41	0.39	0.54
9-1	1.8	1.24	0.07	0.13	0.72	0.49	20-1	0.28	0.25	0.03	0.07	0.11	0.93
9-2	2.44	0.88	0.08	0.27	0.29	0.21	20-2	1.13	0.8	0.08	0.41	0.5	1.06
10-1	0.77	1.27	0.07	0.26	0.28	0.32	21-1	0.62	0.72	0.04	0.3	0.37	1.58
10-2	2.59	0.59	0.07	0.19	0.15	0.25	21-2	1.52	1.11	0.04	0.25	1.22	0.9
11-1	0.58	0.6	0.06	0.15	0.45	0.22	22-1	0.65	0.55	0.06	0.35	0.22	0.29
11-2	0.71	0.68	0.06	0.25	0.22	0.25	22-2	0.98	0.77	0.06	0.44	0.4	0.54

3 结论

(1) 研究区域内土壤样品中 Cr、Pb 和 Cd 的总量平均值是北京土壤背景值的 7.48、6.65 和 5.13 倍,表明该区域道路两侧土壤已遭受重金属污染。

(2) 采用改进的 BCR 连续提取法对重金属的形态进行分析,Zn 的水溶态和乙酸可提取态之和为 17.89%,表明 Zn 的生物可利用部分比例较高,具有潜在的生态风险。

(3) 基于重金属总量的评价方法得到的结论基本一致。地累积指数评价结果表明 Pb、Cd 和 Cr 为偏重污染;而潜在生态危害指数评价法表明 Cd 污染最为严重。所研究区域表层土壤的潜在生态危害指数 RI=226.36,表明所研究区域表层土壤重金属污染存在中等生态危害。

(4) 基于重金属形态的生态危害评价法结果相互支持。RAC 风险评价法和次生相与原生相分布比值法得到的结论均表明所研究区域 Zn 的污染最为严重,对环境具有一定的潜在危害。

参 考 文 献

- [1] 涂明. 纳米 FeS 用于土壤重金属污染修复研究[D].北京:北京建筑工程学院硕士学位论文,2012
- [2] 和莉莉,李冬梅,吴钢.我国城市土壤重金属污染研究现状和展望[J].土壤通报,2008,39(5):2210-2216
- [3] 崔艳芳,滕彦国,刘晶,等.生物可利用性及其重金属污染生态风险评价中的作用[J].环境保护科学,2008,34(1):44-46,56
- [4] 雷鸣,廖柏寒,秦普丰.土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J].生态环境,2007,16(5):1551-1556
- [5] 黄光明,周康民,汤志云,等.土壤和沉积物中重金属形态分析[J].土壤,2009,41(2):201-205
- [6] Davidson C M, Thomas R P, Mcvey S E, et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments[J]. Analytica Chimica Acta, 1994, 291(3): 277-286
- [7] 牟树森,青长乐,王力军.酸沉降物致酸土壤及其危害的研究[J].农业环境科学学报,1990,06:1-6,49
- [8] 王崇臣,王鹏. pH 对土壤中 Pb、Cd 释放量的影响[J].安徽农业科学,2009,37(5),2170-2171

- [9] 王崇臣,王鹏,刘铮. 北京地区公路两侧土壤 pH 分布情况调查[J]. 中国农学通报, 2010,1:121-125
- [10] 王崇臣,李曙光,黄忠臣. 公路两侧土壤中铅和镉污染以及存在形态分布的分析[J]. 环境污染与防治,2009,5:80-82
- [11] 陈同斌,郑袁明,陈煌,等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 117-122
- [12] 黄忠臣,王崇臣,王鹏,等. 北京地区部分公路两侧土壤中铅和镉的污染现状与评价[J]. 环境化学,2008,27(2):267-268
- [13] 王鹏,贾学秀,涂明,等. 北京某道路外侧土壤重金属形态特征与污染评价[J]. 环境科学与技术,2012,6:165-172
- [14] 贾学秀,涂明,王鹏,等. 北京部分地区降雪重金属污染现状分析[J]. 环境科学与技术,2013,4:92-96
- [15] 王崇臣,黄忠臣,王鹏. 北京四环公路两侧植物铅、镉污染现状调查[J]. 环境化学,2009,28(4):604-605
- [16] 郭广慧,雷梅,陈同斌,等. 交通活动对公路两侧土壤和灰尘中重金属含量的影响[J]. 环境科学学报, 2008, 28 (10):1937-1945
- [17] 刘坤,李光德,张中文,等. 城市道路土壤重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 124-127
- [18] 魏树和,周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. 生态学杂志,2004,1:65-72
- [19] 吴攀,刘丛强,张国平,等. 碳酸盐岩矿区河流沉积物中重金属的形态特征及潜在生态风险[J]. 农村生态环境, 2004,03:28-31,36
- [20] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of Rhine River[J]. Geo J, 1969, (2): 108-118
- [21] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment logical approach[J]. Water Research, 1980, 14(1): 975-1001
- [22] Tomlinson D L, Wilson J G, Harris C R, et al. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index[J]. Helgolander Meeresunters, 1980,33:566-575
- [23] Eduardo A. The tomlinson pollution load index applied to heavy metal, 'Mussel-Watch' data: A useful index to assess coastal pollution[J]. Science of the Total Environment, 1996,187: 19-56
- [24] 徐争启,倪师军,张成江,等. 应用污染负荷指数法评价攀枝花地区金沙江水系沉积物中的重金属[J]. 四川环境, 2004, 23(3): 64-67
- [25] 赵晶,范必威,武仕忠. 攀枝花市攀钢工业区土壤重金属污染特征及评价[J]. 四川环境, 2007, 26(3): 67-70
- [26] Jain C K. Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India[J]. Water Research, 2004, 38(3):569-578
- [27] Singh K P, Mohan D, Singh 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
- [28] 郭朝晖,肖细元,陈同斌,等. 湘江中下游农田土壤和蔬菜的重金属污染[J]. 地理学报,2008,63(1):3-11
- [29] 李海燕,黄延,王崇臣. 北京西城区雨水管道沉积物中重金属污染风险评价[J]. 环境污染与防治,2010,3:28-33
- [30] 王崇臣,刘阳春,王鹏,等. 通惠河某段沉积物污染特征研究与评价[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7):186-190
- [31] 徐争启,倪师军,虞先国. 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
- [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