

开封市城市土壤磁化率空间分布及对重金属污染的指示意义*

刘德新¹ 马建华^{1,2†} 孙艳丽³ 李一蒙¹

(1 河南大学资源与环境研究所, 河南开封 475004)

(2 河南大学黄河文明与可持续发展研究中心, 河南开封 475004)

(3 许昌学院城市与环境学院, 河南许昌 461000)

摘要 建立基于土壤磁化率的重金属污染等级标准可为土壤重金属污染评价提供更为简便的磁学方法。采集开封市城市土壤表层样品 99 个, 测定 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量以及低频磁化率(χ_{LF})和高频磁化率(χ_{HF})。采用普通 Kriging 插值法探讨 χ_{LF} 的空间分布, 污染负荷指数 (PLI) 评价土壤重金属污染程度, 并在 PLI 与 χ_{LF} 相关分析的基础上建立了基于 χ_{LF} 的土壤重金属污染等级标准。结果表明, 开封市城市土壤各样点 7 种重金属的平均 PLI 为 2.53, 呈中度污染, Cd 是最主要的污染因子。土壤 χ_{LF} 平均值为 $125.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, 总体上由东南向西北递减, 高值区出现在东南部、老城区北部和陇海铁路沿线附近。各样点土壤重金属 PLI 与其 χ_{LF} 的回归方程为 $PLI = 0.011\chi_{LF} + 0.320$ ($r = 0.663$), 呈极显著正相关 ($p < 0.01$)。用土壤 χ_{LF} 可以评价开封市城市土壤重金属污染程度: 当土壤 $\chi_{LF} \leq 62 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 时, 为无污染; 当 $62 \times 10^{-8} < \chi_{LF} \leq 153 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 时, 为轻度污染; 当 $153 \times 10^{-8} < \chi_{LF} \leq 244 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 时, 为中度污染; 当 $\chi_{LF} > 244 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 时, 为强度污染。

关键词 城市土壤; 磁化率; 重金属; 空间分布; 污染程度分级

中图分类号 X833 **文献标识码** A

城市化进程的不断加快引发了城市区域土壤、大气、水污染等诸多环境问题, 威胁城市生态系统安全和人体健康。城市工业生产、化石燃料燃烧、汽车尾气排放等产生的污染物往往富含磁性颗粒, 它们通过干、湿沉降和人为倾倒等途径进入城市土壤, 导致城市土壤发生重金属污染, 同时也伴随着土壤磁性的显著增强^[1-8]。大量研究表明^[9-19], 受到重金属污染的土壤, 其重金属含量与磁性参量之间存在很强的相关性, 这种相关性为基于磁参数定量评价重金属污染程度提供了依据。环境磁学技术具有样品用量少、灵敏度高、简便快速、费用低廉等优点^[4, 8, 20-23], 在土壤重金属污染监测中的应用越来越广泛。

目前, 我国城市土壤磁性特征研究多集中在北京^[23]、上海^[1, 16, 24]、南京^[22, 25]、杭州^[2, 4, 9]、武

汉^[10, 17]、西安^[3]、兰州^[5, 26-27]、徐州^[6, 8, 19]等工业发达的大城市, 对于中小城市的研究较少。开封市属于中等城市, 旅游业发达, 工业相对薄弱。该市城市土壤重金属污染已有报道^[28-30], 但尚缺少土壤磁化率方面的研究。本文在开封市城区表层土壤样品采集的基础上, 测定其低频磁化率、高频磁化率, 以及 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 等重金属含量, 开展土壤磁化率 Kriging 空间插值分析, 重金属污染负荷与土壤磁化率之间的相关性分析, 并试图建立基于土壤磁化率的重金属污染分级标准, 旨在阐明城市土壤磁化率空间分异及其与人类活动的关系, 为城市土壤重金属含量与磁化率的相关性分析提供更多案例, 为土壤重金属污染评价提供更为简便的磁学方法。

* 国家自然科学基金项目(41171409, 41201211, 41301336)、教育部人文社会科学重点研究基地重大项目(12JJD790023)、教育部和河南省共建河南大学项目(SBGJ090101)共同资助

† 通讯作者, E-mail: mjh@henu.edu.cn

作者简介: 刘德新(1989—), 男, 河南柘城人, 硕士研究生, 主要从事土壤与沉积物环境变化研究。E-mail: liudexin269@163.com

收稿日期: 2013-12-16; 收到修改稿日期: 2014-05-08

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 4 000 多年的建城史。位于河南省中东部的黄淮平原上,地势平坦,海拔高度在 70 m 左右。2012 年建城区面积 94 km²,城区人口 85.57 万。属于暖温带大陆性季风气候,年均降水量 636 mm,年均气温 14℃。自然成土母质为黄河冲积物,土壤类型属于黄潮土。开封市城市土壤就是在黄潮土的基础上,叠加人类活动影响(混合、填埋和污染)而形成的。

1.2 样品采集与处理

利用 1:2.5 万开封市城区图,划分 500 m × 500 m 的网格。在每个有效网格中心附近选取有代表性的绿地布设采样点,用 GPS 定位。在每个采样点的 4 m² 范围内,首先按“梅花形”布设 5 个子样点,分别用不锈钢铲采集表层(0~15 cm)土壤(以下简称土壤)子样;然后拣出枯枝落叶以及砖瓦块和垃圾等侵入体,将 5 个子样充分混合,得到 500 g 左右土壤分析样品。本研究共获得土壤样品 99 份。在实验室,将样品风干后,用木棍碾碎全部通过 2 mm 尼龙筛用于测定土壤磁化率;从中取约 5 g 样品,用玛瑙研钵研磨,使之全部通过 0.149 mm 尼龙筛,用于测定土壤重金属含量。

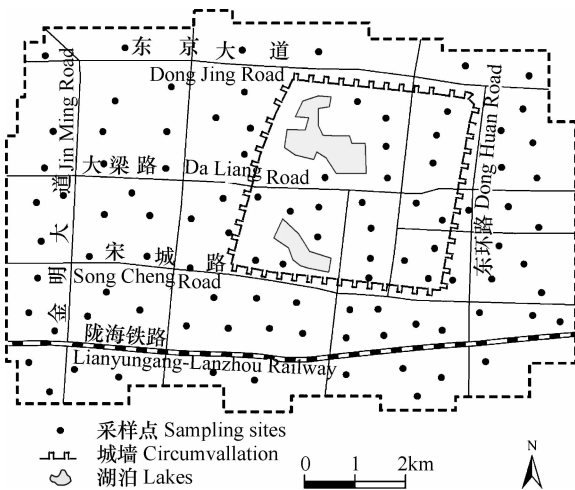


图 1 开封市城区土壤采样点分布图

Fig. 1 Distribution of soil sampling sites in Kaifeng City

1.3 土壤重金属测定方法

土壤镍、总铬、铜和锌含量采用火焰原子吸收分光光度法(GB/T17139-1997、GB/T17137-1997 和 GB/T17138-1997)测定,铅和镉含量采用 ICP-MS 测

定,砷含量采用原子荧光分光光度法(DB51/T 836-2008)测定。使用的仪器主要有 AA-6601F 型原子吸收分光光度计(日本岛津)、X-Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔)、KYS02 型原子荧光光度计(北京海光)。在测定过程中,所有样品采用平行试验和国家标准土样(ESS-2,棕壤)回收试验进行质量控制。平行试验的相对偏差均控制在 5% 以内,加标回收率均在 95%~105% 之间。

1.4 土壤磁化率测定方法

首先将过 2 mm 土壤样品装入 20 ml 专用塑料盒中,在 25℃ 下用英国 Bartington MS2 型双频磁化率仪分别在低频(0.47 kHz)和 高频(4.7 kHz) 磁场测定土壤低频磁化率(χ_{LF})和 高频磁化率(χ_{HF}),均采用质量磁化率($\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)表示;然后根据 χ_{LF} 和 χ_{HF} 计算频率磁化率(χ_{FD})。由于 χ_{LF} 和 χ_{HF} 高度相关,因此本研究采用 χ_{LF} 和 χ_{FD} 开展土壤重金属含量与磁化率的相关分析。

1.5 重金属污染评价方法

由于内梅罗综合污染指数(P_N)过分突出高浓度污染物对土壤环境质的影响,因此本研究采用污染负荷指数(Pollution Load Index, PLI)法^[31]开展土壤重金属污染评价,该方法能直观地反映各个重金属对污染的贡献程度,且被国内外学者广泛应用于探讨其与土壤磁化率的关系研究^[5, 8, 13-15]。其计算公式为:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n} \quad (1)$$

$$CF_i = \frac{c_i}{c_{oi}} \quad (2)$$

式中, CF_i 为重金属 i 的单因子污染因子, c_i 表示重金属 i 的实测含量, c_{oi} 表示重金属 i 的背景值,考虑到开封市及其周围地区的土壤类型属于潮土,故选取中国潮土重金属背景值参与评价。 CF 的分级标准为: $CF \leq 1$ 为无污染(I), $1 < CF \leq 2$ 为轻度污染(II), $2 < CF \leq 3$ 为中度污染(III), $CF > 3$ 为重度污染(IV)。 PLI 为某样点多种重金属的污染负荷指数。 PLI 污染分级标准为: $PLI \leq 1$ 为无污染, $PLI > 1$ 为污染^[31];国内学者根据 $PLI > 1$ 的程度又进行了细分: $PLI \leq 1$ 为无污染, $1 < PLI \leq 2$ 为轻度污染, $2 < PLI \leq 3$ 为强度污染, $PLI > 3$ 为极强污染^[32]。由于该分级标准未给出“轻度污染”,故本文将其调整为: $PLI \leq 1$ 为无污染(I), $1 < PLI \leq 2$ 为轻度污染(II), $2 < PLI \leq 3$ 为中度污染(III), $PLI > 3$ 为强度污染(IV)。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量与磁化率

从表 1 可见,开封市城市土壤 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均含量分别为 6.31、1.05、53.11、36.40、23.87、36.71 和 164.03 mg kg^{-1} 。与中国潮土 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 背景值(分别是 9.7、0.1、66.6、24.1、29.6、21.9 和 72.1 mg kg^{-1})^[33]相比,Cu、Pb、Zn 和 Cd 含量高于背景值,分别相当于背景值的 1.51 倍、1.67 倍、2.28 倍和 10.20 倍;而 As、Cr 和 Ni 含量低于背景值,分别较背景值低 35%、20% 和 19%。土壤重金属含量的变异系数均在 44% 以上,其中 Zn 和 Cd 含量的变异系数高达

200% 以上,表明城市土壤重金属含量受城市人类活动影响强烈,区域差异明显。

开封市城市土壤 χ_{LF} 的范围为 $39.97 \times 10^{-8} \sim 1123 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$,平均值为 $125.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$; χ_{FD} 的范围为 0.61% ~ 5.94%,平均值为 2.82%。 χ_{LF} 和 χ_{FD} 的变异系数分别为 111.2% 和 35.54%,属于中等至强度变异,表明开封市城市土壤磁性空间差异明显。与国内外一些城市土壤磁化率相比,开封市城市土壤 χ_{LF} 明显高于伊朗 Isfahan 市的土壤^[15](平均为 $74.34 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$),而不同程度地低于西安^[3]、兰州^[5]、徐州^[6] 和洛阳^[14] 等城市土壤(平均值分别为 154×10^{-8} 、 219×10^{-8} 、 234×10^{-8} 和 $215 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)。

表 1 开封市城市土壤重金属含量与磁化率统计

Table 1 Statistics of the heavy metals contents and magnetic susceptibilities in the soils of Kaifeng City

项目 Items		最小值 Minimum	最大值 Maximum	均值 Mean	标准差 SD	变异系数 CV (%)
重金属	As	3.12	25.08	6.31	2.81	44.57
Heavy metals (mg kg^{-1})	Cd	0.07	22.37	1.05	2.95	281.3
	Cr	27.37	487.6	53.11	45.98	86.58
	Cu	11.12	401.0	36.40	44.82	123.1
	Ni	10.46	158.7	23.87	14.32	59.97
	Pb	2.34	359.0	36.71	53.50	145.7
	Zn	30.62	3529	164.0	366.9	223.7
$\chi_{\text{LF}}^{1)}$ ($\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)		39.97	1123	125.7	139.8	111.2
$\chi_{\text{FD}}^{2)}$ (%)		0.61	5.94	2.82	1.00	35.54

1) χ_{LF} : 低频磁化率 Low frequency magnetic susceptibility; 2) χ_{FD} : 频率磁化率 Frequency magnetic susceptibility

2.2 开封市城市土壤重金属污染评价

采用潮土元素背景值^[33]作为评价标准(c_{oi}),计算得到开封城市土壤 Cd、Zn、Pb、Cu、Ni、Cr 和 As 的 CF 和 PLI。结果表明,不同土壤重金属的 CF 大小顺序为: Cd(10.48) > Zn(2.28) > Pb(1.68) > Cu(1.51) > Ni(0.81) > Cr(0.80) > As(0.65)。土壤 Cd 污染最严重,平均 CF_{Cd} 为 10.48,属于重度污染;其次为 Zn,平均 CF_{Zn} 为 2.28,属于中度污染;再次为 Pb 和 Cu,平均 CF_{Pb} 和 CF_{Cu} 分别为 1.68 和 1.51,属于轻度污染;而 As 和 Ni 的 CF 均小于 2,属于无污染或轻度污染。7 种土壤重金属元素的平均 PLI 为 2.53,总体上呈中度污染。

从土壤重金属不同污染级别的样点数占总样点数的比例(表 2)来看,绝大部分样点 As、Cr 和 Ni 的 CF 属于 I 级,未发生污染, I 级样点数分别占总样点数的 92.93%、91.92% 和 91.92%;大部分样点 Zn、Cu 和 Pb 的 CF 属于 I 级和 II 级, II 级污染样点数分别占总样点数的 48.49%、42.42% 和 30.30%;大部分样点 Cd 的 CF 属于 III 级和 IV 级污染, IV 级污染样点数占总样点数的 65.66%,镉是开封市城市土壤最主要的污染因子。从 PLI 来看,开封市城市土壤无污染样点占 38.39%, II 级污染样点占 33.33%, III 级和 IV 级污染样点各占 14.14% 左右。

表 2 不同污染级别样点分别占总样点数的百分数

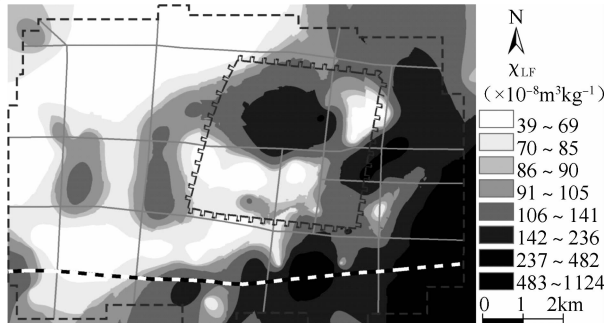
Table 2 Percentage of the number of sampling sites in each pollution grade to the total number of sampling sites

评价指标 Assessment indexes		不同污染级别样点比例 Proportion of sampling sites in each pollution grade(%)			
		I	II	III	IV
单因子污染指数 CF	As	92.93	7.07	0	0
	Cd	3.03	11.11	20.20	65.66
	Cr	91.92	7.07	1.01	0
	Cu	45.46	42.42	4.04	8.08
	Ni	91.92	8.08	0	0
	Pb	50.51	30.30	6.06	13.13
	Zn	26.26	48.49	17.17	8.08
污染负荷指数 PLI		38.39	33.33	14.14	14.14

注: I、II、III 和 IV 分别表示无污染、轻度污染、中度污染和强度污染 Note: I, II, III and IV represents non-pollution, slight pollution, moderate pollution and high pollution, respectively

2.3 土壤低频磁化率的空间分布

以 Moran's 系数(I)作为空间自相关的分析工具,采用 Z-Score 公式进行显著性检验^[34],正态分布检验假设选取 5% 水平,临界值为 1.96。如果 Z 的绝对值大于 1.96,说明变量存在显著的空间自相关;反之,空间自相关不显著。经分析, $I=0.17$, $Z=4.37$,大于临界值 1.96,因此开封市城市土壤 χ_{LF} 在空间上显著自相关,可以进行地统计学插值分析。应用 ArcGIS 10.0 软件对土壤 χ_{LF} 进行普通克里格 (Ordinary Kriging) 最优内插分析,得到开封市城市土壤 χ_{LF} 空间分布图(图 2)。由图 2 可见,开封市城市土壤 χ_{LF} 空间分布有三大特点:一是总体上从东南向西北具有逐渐降低的趋势,城市东南部土壤 χ_{LF} 变化区间为 $252 \times 10^{-8} \sim 1123 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$,西北和西部地区大多变化在 $40 \times 10^{-8} \sim 101 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 之间。二是老城区(城墙以内)北部出现范围较大的次高值区,土壤 χ_{LF} 变化在 $60 \times 10^{-8} \sim 469 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 之间。三是沿陇海铁路出现几个次高值中心,这些高值中心主要分布在火车客运站附近和东、西货运站附近。

图 2 开封市城市土壤磁化率(χ_{LF})的空间分布图Fig. 2 Spatial distribution of soil χ_{LF} in Kaifeng City

开封市东南部是传统的老工业区,主要大型工业企业有锅炉厂、通用机械厂、化肥厂、空分厂、炼锌厂、联合收割机厂、仪表厂等。这些企业建于 20 世纪五六十年代,设备陈旧、落后,含有磁性的“三废”污染物质(特别是重金属)经多种途径进入周围土壤,导致土壤磁性增强。虽然近些年来,老工业企业进行了设备更新和改造,“三废”物质排放量有所减少,但是进入城市土壤的磁性物质移动性很弱,土壤磁化率仍然处于较高的水平。开封市老城区北部也有一些老工业企业,如开封日用化工厂(现已搬迁)、化工试剂厂、塑料厂等,这是该区域土壤磁化率较高的原因;老城区历史悠久,人口密集,生活垃圾量大,且居民生活长期以燃煤为主,加之近些年来汽车数量不断增多,交通流量越来越大,这也可能是老城区土壤磁化率高于西部新城的原因之一。陇海铁路开封段建成于 1910 年,历史悠久,开封客运站和货运站客货中转量大,土壤重金属污染较严重;此外,机车与铁轨、机车部件之间的磨损会释放一些金属颗粒,导致铁路两侧土壤发生重金属富集^[35-36],磁化率升高。

2.4 土壤重金属污染与磁化率的相关关系

土壤磁化率可以近似地指示土壤样品中亚铁磁性矿物的含量, χ_{LF} 通常高于 χ_{HF} , χ_{FD} 主要指示土壤样品中所含细磁性颗粒物的浓度^[37]。开封市城市土壤各样点 7 种重金属含量及其 PLI 与其 χ_{LF} 和 χ_{FD} 的 Pearson 相关系数(表 3)表明,土壤 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 与 χ_{LF} 两两之间呈极显著正相关($p < 0.01$);与其 Cr 和 Ni 呈显著正相关($p < 0.05$)。这与前人的研究结论是一致的^[3, 6, 8-19]。土壤 χ_{LF} 之所

以与重金属元素显著相关,是因为土壤磁性主要由磁性矿物、近 Fe 元素 (Mn、Ni、Cr、Al 和 Mg 等) 形成的矿物以及某些重金属 (Cd、Hg、Cr、As 等) 与含 Fe 元素结合形成含菌的络合物、螯合物或其他化合物

产生的^[38]。与土壤 χ_{LF} 相关系数最高的重金属是 Zn, 其次分别为 Cu、Cd、Pb、As、Cr 和 Ni。这说明城市土壤低频磁化率能够反映土壤重金属的污染程度。

表 3 开封市城市土壤重金属含量、PLI 与磁化率之间的相关性 ($n = 99$)

Table 3 Pearson's correlation coefficients of heavy metal concentrations and PLI with magnetic susceptibilities in the soils of Kaifeng City

项目 Items	χ_{LF}	χ_{FD}	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As	PLI
χ_{LF}	1.00	-0.35**	0.23*	0.23*	0.80**	0.88**	0.66**	0.62**	0.34**	0.90**
χ_{FD}	-0.35*	1.00	-0.13	-0.07	-0.19*	-0.22*	-0.18*	-0.18*	-0.18	-0.26*

注: ** 表示在 $p < 0.01$ 水平上显著相关; * 表示在 $p < 0.05$ 水平上显著相关 Note: ** Significant correlation at the 0.01 level. * Significant correlation at the 0.05 level

土壤 Cd、Cu、Pb 和 Zn 与 χ_{FD} 之间均呈显著负相关 ($p < 0.05$), As、Cr 和 Ni 与 χ_{FD} 相关性较差, 但依然呈相反的变化趋势。这与前人的研究结论一致^[3, 15, 17, 19]。研究表明, 土壤 χ_{FD} 主要指示土壤中所含的超顺磁颗粒的含量^[26, 37], 与土壤 χ_{FD} 呈负相关或相关性较差的土壤重金属元素主要来自于人为因素的输入, 呈显著正相关的元素主要来自于土壤母质^[39]; 此外, 前人研究^[40]认为, $\chi_{FD} = 5\%$ 可作为土壤中的超顺磁颗粒存在与否的临界值, 若 $\chi_{FD} < 5\%$, 说明粒径较粗, 磁性颗粒以人为成因为主。开封市城市土壤绝大部分样品的 χ_{FD} 小于 5% (表 1), 说明开封市城市土壤中基本不含风化成土过程中产生的超顺磁颗粒。这进一步表明开封城市土壤 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 与开封市各种人类活动有关, 包括工业生产过程中的粉尘、汽车尾气排放、路面的老化、固废的堆放等, 均会产生大量磁性颗粒状污染物。研究发现^[41], 亚铁磁性矿物是城市土壤剩余磁性的主要载体, 以磁铁矿和磁赤铁矿为主, 磁性矿物以假单畴-多畴颗粒存在, 粒度明显大于成土过程形成的超顺磁颗粒。而重金属可以通过表面吸附和同晶置换作用进入氧化铁矿物的晶格结构中^[41]。因此, 土壤中的重金属元素多与氧化铁矿物共存。这些颗粒状磁性物质通过大气沉降或地表径流等途径最终进入城市土壤中, 不仅导致重金属含量的升高, 也使土壤磁性增强。

2.5 基于土壤磁化率的土壤重金属污染分级

既然土壤重金属 PLI 与其 χ_{LF} 之间具有显著正相关性, 那么应用 χ_{LF} 即可开展土壤重金属污染评价。为此, 笔者尝试通过 PLI 和 χ_{LF} 的回归分析和相关分析, 建立基于磁化率的土壤重金属污染评价分级标准。为避免 PLI 和 χ_{LF} 的异常值对模型构造造成影响, 采用三倍标准差法^[42] 剔除异常值后, 再应

用 SPSS 17.0 软件以 PLI 为自变量、以 χ_{LF} 为因变量进行线性回归分析, 得到如下回归方程:

$$PLI = 0.011\chi_{LF} + 0.320$$

经检验, 相关系数 $r = 0.663$, 远大于 $p = 0.01$ 水平的相关系数 ($r_{0.01} = 0.256$), 说明土壤 PLI 与 χ_{LF} 呈极显著正相关。F 检验表明, $F = 71.26$, 远大于 $F_{0.01} = 2.626$, 表明回归方程在 $p = 0.01$ 置信水平下是显著的, 也说明土壤 PLI 与 χ_{LF} 呈极显著相关。根据土壤 PLI 污染分级标准 (见前述 1.5 节), 可以建立基于土壤磁化率的土壤污染分级标准 (表 4)。当 $\chi_{LF} \leq 62 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 时, 土壤为无污染; 当 $62 \times 10^{-8} < \chi_{LF} \leq 153 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 时, 为轻度污染; 当 $153 \times 10^{-8} < \chi_{LF} \leq 244 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 时, 为中度污染; 当 $\chi_{LF} > 244 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 时, 为强度污染。

表 4 基于磁化率的土壤重金属污染分级

Table 4 Grading of soil heavy metals pollution based on magnetic susceptibility

χ_{LF} ($\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	污染等级 Pollution grade	PLI
$\chi_{LF} \leq 62$	无污染 (I) Non-pollution	$PLI \leq 1$
$62 < \chi_{LF} \leq 153$	轻度污染 (II) Slight pollution	$1 < PLI \leq 2$
$153 < \chi_{LF} \leq 244$	中度污染 (III) Moderate pollution	$2 < PLI \leq 3$
$\chi_{LF} > 244$	强度污染 (IV) High pollution	$PLI > 3$

Wang 等^[5]以兰州市为例, 也曾探讨过基于城市土壤磁化率的重金属 (Zn、Pb、Cu、Ni、Cr、As 和 Fe) 污染分级标准。但该研究将土壤重金属污染级别划分为 5 级 (0 ~ IV), 其中 I 级标准不是根据 PLI 确定的, 而是根据内梅罗综合污染指数 (P_N) 确定的, 并非同一评价体系。此外, 该文计算 PLI 所使用的背景值是甘肃省 A 层土壤背景值 (As、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的背景值分别为 12.60、70.20、24.10、35.20、18.80 和 68.50 mg kg^{-1}), 也与本文所使用

的潮土元素背景值稍有差别。因此本文基于土壤磁化率的重金属污染评价分级标准与文献[5]有一定差异。但是,本文与文献[5]在低级别污染的 χ_{LF} 阈值的划分上还是比较接近的,只是在较高级别污染划分上,本研究低于文献[5]的阈值范围。

土壤重金属测定需要专门的仪器设备,工作量大、成本高,而土壤磁化率测定仪器简单、操作简便、效率高。所以,对于城市、矿区或污灌区等重金属污染较为严重地区的土壤而言,磁化率评价法不失为一种简便、有效的方法。但是,由于城市地表重金属污染元素来源的多样性,有的重金属元素并不与铁磁性矿物结合,其在土壤中存在,也不会引起土壤磁性增强;尤其是化工行业产生的多为有机污染物,用环境磁学的方法进行评价并不适用。因此,利用磁化率划分污染等级,也有很大的局限性。这种方法能否应用于农区土壤重金属污染评价,尚需开展进一步研究。

3 结 论

开封市城市土壤重金属 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的平均 *PLI* 为 2.53,总体上呈中度污染。开封市城市土壤 χ_{LF} 的范围为 $40 \times 10^{-8} \sim 1123 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$,平均为 $126 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, χ_{LF} 分布与城市人类活动密切相关,总体上从东南部的老工业区向西北部逐渐降低,老城区高于西部新城区,陇海铁路客(货)站附近也出现次高值中心。土壤重金属 *PLI* 与 χ_{LF} 呈极显著正相关($p < 0.01$),两者之间的回归方程为 $PLI = 0.011\chi_{LF} + 0.320$ ($r = 0.663$)。根据土壤 *PLI* 污染分级标准和上述回归方程,尝试建立了基于磁化率的土壤污染分级标准: $\chi_{LF} \leq 62 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$,无污染; $62 \times 10^{-8} < \chi_{LF} \leq 153 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$,为轻度污染; $153 \times 10^{-8} < \chi_{LF} \leq 244 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$,为中度污染; $\chi_{LF} > 244 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$,为强度污染。需要指出的是,本研究提出的基于土壤磁化率的土壤重金属污染分级标准只是初步的,其普适性应用尚需要进一步的案例研究。

参 考 文 献

[1] Hu X F, Su Y, Ye R, et al. Magnetic properties of the urban soils in Shanghai and their environmental implications. *Catena*, 2007, 70(3): 428—436

[2] Lu S G, Bai S Q, Fu L X. Magnetic properties as indicators of Cu and Zn contamination in soils. *Pedosphere*, 2008, 18(4): 479—485

[3] 陈秀端,卢新卫,杨光. 西安市城市表层土壤磁化率与重金属含量分布的相关性研究. *环境科学*, 2013, 34(3): 1086—1093. Chen X D, Lu X W, Yang G. Correlative study of the distribution of soil magnetic susceptibility and the heavy metal contents in Xi'an City (In Chinese). *Environmental Science*, 2013, 34(3): 1086—1093

[4] 卢升高,白世强. 杭州城区土壤的磁性及磁性矿物学及其环境意义. *地球物理学报*, 2008, 51(3): 762—769. Lu S G, Bai S Q. Magnetic characterization and magnetic mineralogy of the Hangzhou urban soils and its environmental implications (In Chinese). *Chinese Journal of Geophysics*, 2008, 51(3): 762—769

[5] Wang B, Xia D S, Yu Y, et al. Magnetic records of heavy metal pollution in urban topsoil in Lanzhou, China. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(3): 384—395

[6] Wang X S. Heavy metals in urban soils of Xuzhou, China: Spatial distribution and correlation to specific magnetic susceptibility. *International Journal of Geosciences*, 2013, 4(2): 309—316

[7] Blundell A, Hannam J A, Dearing J A, et al. Detecting atmospheric pollution in surface soils using magnetic measurements: A reappraisal using an England and Wales Database. *Environmental Pollution*, 2009, 157(10): 2878—2890

[8] Wang X S, Qin Y. Correlation between magnetic susceptibility and heavy metals in urban topsoil: A case study from the city of Xuzhou, China. *Environmental Geology*, 2005, 49(1): 10—17

[9] Lu S G, Bai S Q. Study on the correlation of magnetic properties and heavy metals content urban soils of Hangzhou City, China. *Journal of Applied Geophysics*, 2006, 60(1): 1—12

[10] Yang T, Liu Q, Chan L, et al. Magnetic investigation of heavy metals contamination in urban topsoils around the East Lake, Wuhan, China. *Geophysical Journal International*, 2007, 171(2): 603—612

[11] Morton-Bermea O, Hernandez E, Martinez-Pichardo E, et al. Mexico City topsoils: Heavy metals vs. magnetic susceptibility. *Geoderma*, 2009, 151(3): 121—125

[12] El Baghdadi M, Barakat A, Sajieddine M, et al. Heavy metal pollution and soil magnetic susceptibility in urban soil of Beni Mellal City (Morocco). *Environmental Earth Sciences*, 2012, 66(1): 141—155

[13] Canbay M, Aydin A, Kurtulus C. Magnetic susceptibility and heavy-metal contamination in topsoils along the Izmit Gulf coastal area and Izaytas (Turkey). *Journal of Applied Geophysics*, 2010, 70(1): 46—57

[14] Lu S G, Bai S Q, Xue Q F. Magnetic properties as indicators of heavy metals pollution in urban topsoils: A case study from the city of Luoyang, China. *Geophysical Journal International*, 2007, 171(2): 568—580

[15] Karimi R, Ayoubi S, Jalalian A, et al. Relationships between magnetic susceptibility and heavy metals in urban topsoils in the arid region of Isfahan, central Iran. *Journal of Applied Geophysics*, 2011, 74(1): 1—7

[16] 李珊,胡雪峰,杜艳,等. 上海嘉定区表土磁性强度的空间分异及环境指示意义. *土壤学报*, 2012, 49(1): 9—17. Li S, Hu X F, Du Y, et al. Spatial variation of magnetic intensity

- of topsoils in Jiading District, Shanghai and its environmental implication (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(1): 9—17
- [17] Yang T, Liu Q, Zeng Q, et al. Relationship between magnetic properties and heavy metals of urban soils with different soil types and environmental settings: Implications for magnetic mapping. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 66(2): 409—420
- [18] Jordanova N, Jordanova D, Tsacheva T. Application of magnetometry for delineation of anthropogenic pollution in areas covered by various soil types. *Geoderma*, 2008, 144(3): 557—571
- [19] Wang X S. Assessment of heavy metal pollution in Xuzhou urban-topsoils by magnetic susceptibility measurements. *Journal of Applied Geophysics*, 2013, 92(5): 76—83
- [20] D'Emilio M, Caggiano R, Coppola R, et al. Magnetic susceptibility measurements as proxy method to monitor soil pollution: the case study of S. Nicola di Melfi. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 169(1/4): 619—630
- [21] Schmidt A, Yarmold R, Hilla M, et al. Magnetic susceptibility as proxy for heavy metal pollution: A site study. *Journal of Geochemical Exploration*, 2005, 85(3): 109—117
- [22] Duan X M, Hu S Y, Yan H T, et al. Relationship between magnetic parameters and heavy element contents of arable soil around a steel company, Nanjing. *Science China (Earth Sciences)*, 2010, 53(3): 411—418
- [23] 朱艳明, 郭小蕾, 周力平. 北京地区表土磁性特征及其环境意义. *科学通报*, 2010, 55(17): 1717—1725. Zhu Y M, Guo X L, Zhou L P. Magnetic properties of surface soils in Beijing area and their environmental implications (In Chinese). *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(17): 1717—1725
- [24] 张果, 胡雪峰, 吴小红, 等. 上海城市土壤磁化率的垂向分布特征及环境指示意义. *土壤学报*, 2011, 48(2): 429—434. Zhang G, Hu X F, Wu X H, et al. Vertical distribution of magnetic susceptibility of the urban soil profiles in Shanghai and its environmental implications (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(2): 429—434
- [25] 袁大刚, 张甘霖. 城市道路区土壤的磁学性质及其发生学意义. *土壤学报*, 2008, 45(2): 216—221. Yuan D G, Zhang G L. Magnetic properties of urban subgrade soil and their pedogenetic implications (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(2): 216—221
- [26] Xia D S, Yu Y, Tian S L, et al. Use of environmental magnetic techniques to monitor urban pollution origins in Lanzhou, Northwest China. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(7): 1943—1949
- [27] 王博, 夏敦胜, 余晔, 等. 兰州城市土壤磁性特征及其对环境污染的指示. *中国环境科学*, 2013, 33(6): 1033—1044. Wang B, Xia D S, Yu Y, et al. Magnetic properties of the urban soils in Lanzhou and their environmental implications (In Chinese). *China Environmental Science*, 2013, 33(6): 1033—1044
- [28] 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. *土壤通报*, 1999, 30(2): 93—96. Ma J H, Zhang L, Li Y L. Soil properties and pollution in Kaifeng City area (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 1999, 30(2): 93—96
- [29] 马建华, 李灿, 陈云增. 土地利用与经济增长对城市土壤重金属污染的影响——以开封市为例. *土壤学报*, 2011, 48(4): 743—750. Ma J H, Li C, Chen Y Z. Impacts of land use and economic growth on heavy metal pollution of urban soils: A case study of Kaifeng City (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(4): 743—750
- [30] 侯千, 马建华, 王晓云, 等. 开封市幼儿园土壤重金属生物活性及潜在生态风险. *环境科学*, 2011, 32(6): 1764—1771. Hou Q, Ma J H, Wang X Y, et al. Bioavailability and potential ecological risk of soil heavy metals in kindergartens, Kaifeng City (In Chinese). *Environmental Science*, 2011, 32(6): 1764—1771
- [31] Tomlinson D L, Wilson J G, Harris C R, et al. Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1980, 33(1/4): 566—575
- [32] 汤洁, 天琴, 李海毅, 等. 哈尔滨市表土重金属地球化学基线的确定及污染程度评价. *生态环境学报*, 2010, 19(10): 2408—2413. Tang J, Tian Q, Li H Y, et al. Determination of geochemical baseline and pollution assessment of surficial soil heavy metals in Harbin City (In Chinese). *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(10): 2408—2413
- [33] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. China National Environmental Monitoring Centre. The background values of soil elements in China (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1990
- [34] 王劲峰. 空间分析. 北京: 科学出版社, 2006: 76—84. Wang J F. Spatial analysis (In Chinese). Beijing: Science Press, 2006: 76—84
- [35] Zhang H, Wang Z F, Zhang Y L, et al. The effects of the Qinghai-Tibet railway on heavy metals enrichment in soils. *Science of the Total Environment*, 2012, 439(11): 240—248
- [36] 马建华, 楚纯洁, 李剑, 等. 铁路交通对铁路旁土壤重金属污染的影响——以陇海铁路郑州-圃田段为例. *土壤通报*, 2007, 38(1): 128—132. Ma J H, Chu C J, Li J, et al. Influence of railway traffic on heavy metal contamination in railroad soils: A case study on the Zhengzhou-Putian Section of the Long-Hai Railway (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(1): 128—132
- [37] 卢升高. 中国土壤磁性与环境. 北京: 高等教育出版社, 2003. Lu S G. Soil magnetism of China and its environment implication (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2003
- [38] 刘志锋, 杨涛, 韩松, 等. 武汉市东湖周边近地表土壤磁化率特征及其环境意义. *地质科技情报*, 2009, 28(4): 137—142. Liu Z F, Yang T, Han S, et al. Magnetic susceptibility characteristic and its environmental significance in urban topsoil around the East Lake, Wuhan, China (In Chinese). *Geological Science and Technology Information*, 2009, 28(4): 137—142
- [39] 王学松. 城市表层土壤重金属富集淋滤特征与磁学响应. 北京: 中国环境科学出版社, 2009. Wang X S. The characteristics of enrichment and leaching of heavy metals and magnetic re-

- sponse (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2009
- [40] 卢升高, 俞劲炎, 章明奎, 等. 长江中下游第四纪沉积物发育土壤磁性增强的环境磁学机制. 沉积学报, 2000, 18(3): 336—340. Lu S G, Yu J Y, Zhang M K, et al. Environmental magnetism of magnetic enhancement for soils formed on Quaternary sediments in the Yangtze River Valley (In Chinese). Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(3): 336—340
- [41] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence, and uses [B/OL]. 2003. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527602097/homepage/Reviews.html>
- [42] 鲍士旦. 土壤农化分析. 第3版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 443—480. Bao S D. Soil agro-chemical analysis (In Chinese). 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 443—480

SPATIAL DISTRIBUTION OF URBAN SOIL MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND ITS IMPLICATION AS INDICATOR OF HEAVY METAL POLLUTION IN KAIFENG CITY, CHINA

Liu Dexin¹ Ma Jianhua^{1,2†} Sun Yanli³ Li Yimeng¹

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

(2 Key Research Institute of Yellow River Civilization and Sustainable Development, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

(3 Department of Urban and Environmental Science, Xuchang University, Xuchang, Henan 461000, China)

Abstract The traditional chemical methods, though still commonly used at present, for monitoring heavy metal pollution of soils are both time-and fund-consuming, while magnetic method is simple and inexpensive, and can be used to detect heavy metal pollution of soils nondestructively, with a soil-magnetic-susceptibility based soil heavy metal pollution grading system available. For use of that technology, a total of 99 topsoil (0 ~ 15 cm) samples were collected with the grid method in Kaifeng City (China) for analysis of Cr, Cu, Ni and Zn with atomic absorption spectrometry (F-AAS), Cd and Pb with inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP-MS), As with atomic fluorescence spectrophotometer (AFS), and χ_{LF} and χ_{HF} (low and high frequency magnetic susceptibility) with a MS2 magnetic susceptibility meter made by Bartington Ltd., Britain. The ordinary Kriging interpolation method was used to work out spatial distribution of soil magnetic susceptibility (χ_{LF}) in the city. Soil heavy metals pollution was assessed by pollution load index (*PLI*). Based on analysis of relationship between *PLI* and χ_{LF} , a soil heavy metal pollution grading system was established. Results show that the concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the topsoil of Kaifeng are 6.31, 1.05, 53.11, 36.40, 23.87, 36.71 and 164.03 mg kg⁻¹, respectively, and in line with their contamination factor values (*CF*), the heavy metals follow an order of Cd (10.48) > Zn (2.28) > Pb (1.68) > Cu (1.51) > Ni (0.81) > Cr (0.80) > As (0.65). The average *PLI* of the 7 heavy metals in the samples is 2.53, indicating that as a whole, the soil is moderately polluted with heavy metals, of which cadmium is the major pollutant. Soil χ_{LF} in Kaifeng varies in the range from $39.97 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ to $1123 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ with an average of $125.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, while χ_{FD} does in the range from 0.61% to 5.94% with an average of 2.82%. The spatial distribution of soil χ_{LF} in Kaifeng City has three major characteristics, i. e. 1) Soil χ_{LF} displays a declining gradient from southeast to northwest; 2) A fairly large tract of the northern part of the old city district (within the ancient city walls); and 3) A few fairly high peaks of soil χ_{LF} appear alongside the Longhai Railway and are mainly distributed in the vicinity of the railway station and the east and west freight stations. Moreover, the contents of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the soils and *PLI* are significantly and positively correlated with soil χ_{LF} , and the heavy metals display an order of Zn > Cu > Cd > Pb > As > Cr > Ni in terms of degree of the correlation, but contents of the heavy metals are negatively or poorly related with χ_{FD} , suggesting that the pollutants in the soils of Kaifeng City are closely related to all sorts of human activities. Dust from industrial production processes, exhaust from running vehicles, abrasion of aged pavement and stacks of solid waste, all are sources of large volumes of magnetic particular pollutants, which ultimately settle down into the soil with atmospheric precipitation or surface runoff, thus not only causing rise of heavy metals contents in the soil, but also enhancing magnetism of the soil. A significant positive relationship ($R^2 = 0.814, p < 0.01$)

is observed between PLI and χ_{LF} , which suggests that soil χ_{LF} can be used to grade or evaluation soil heavy metal pollution in the city, and a regression equation, $PLI = 0.011\chi_{LF} + 0.320$ ($r = 0.663$), is developed between the two parameters. When soil χ_{LF} is $\leq 62 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, it means that the soil is not polluted; when soil χ_{LF} is $62 \times 10^{-8} < \chi_{LF} \leq 153 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, it means the soil is slightly polluted; and when soil χ_{LF} is $153 \times 10^{-8} < \chi_{LF} \leq 244 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, it means the soil is moderately polluted; and when soil χ_{LF} is $> 244 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, it means the soil is highly polluted. It should be noted that the grading is tentative and further studies should be done on its universality.

Key words Urban soils; Magnetic susceptibility; Heavy metals; Spatial distribution; Pollution grading

(责任编辑:檀满枝)