

丹江口水库迁建区土壤重金属分布及污染评价

张雷^{1,2}, 秦延文^{1,2*}, 郑丙辉^{1,2}, 时瑶^{1,2}, 韩超男^{1,2}

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院环境保护河口与海岸带环境重点实验室, 北京 100012)

摘要: 为了解丹江口水库迁建区表层土壤重金属污染水平及其潜在的生态风险, 对丹江口水库迁建区表层土壤中6种重金属(Cd、Pb、Cu、Zn、Cr、As)的含量及空间分布分别进行了研究, 并分别采用综合污染指数法和潜在生态危害指数法对其中重金属污染程度及潜在生态危害进行了评价。结果表明, 丹江口水库迁建区表层土壤中Cd、Pb、Cu、Zn、Cr、As的平均含量分别为0.61、23.11、58.25、22.65、58.99、16.95 mg·kg⁻¹; 与河南省土壤元素背景值及全国水系沉积物平均值相比, 6种重金属元素除Zn外均有一定程度的富集, 其中Cd富集程度最为严重, 重金属污染形势不容乐观。Cu、Zn、Pb的空间分布趋势基本相似。与国内典型的水库沉积物中重金属含量相比, 丹江口水库迁建区表层土壤中Cd、As的富集程度较严重。6种重金属之间的相关性表明, 元素Pb与Cu、Zn两两之间均呈显著性正相关性, Cr与Pb、As之间亦分别呈现显著的正、负相关关系。由2种评价方法可知Cd为丹江口水库迁建区表层土壤中最主要的污染元素, 且具有较强的生态危害。

关键词: 丹江口; 迁建区; 土壤; 重金属; 空间分布; 污染评价

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0108-08

Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soil of Relocation Areas from the Danjiangkou Reservoir

ZHANG Lei^{1,2}, QIN Yan-wen^{1,2}, ZHENG Bing-hui^{1,2}, SHI Yao^{1,2}, HAN Chao-nan^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Estuarine and Coastal Environment, Water Research Institute, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The aim of this article is to explore the pollution level and potential ecological risk of heavy metals in soil of the relocation areas from the Danjiangkou Reservoir. The contents and spatial distribution of Cd, Pb, Cu, Zn, Cr and As in soil of the relocation areas from the Danjiangkou Reservoir were analyzed. The integrated pollution index and potential ecological risk index were used to evaluate the contamination degree and potential ecological risk of these elements. The results indicated that the average contents of Cd, Pb, Cu, Zn, Cr and As in the samples were 0.61, 23.11, 58.25, 22.65, 58.99 and 16.95 mg·kg⁻¹, respectively. Compared with the background value of soils from Henan province, all these 6 elements except Zn were enriched to some extent, especially Cd. Similar patterns were observed for the spatial distribution of Cu, Zn, and Pb. Compared with the contents of heavy metals in surface sediments of the typical domestic reservoirs, Cd and As in soil of the relocation areas from the Danjiangkou Reservoir were heavily accumulated. The correlation analysis showed that there were significant positive correlations among Pb, Cu, and Zn. And there was also significant positive correlation between Cr and Pb. In contrast, negative correlation was found between Cr and As. To sum up, the comprehensive assessment results showed that Cd was the primary element with high ecological risk.

Key words: Danjiangkou Reservoir; relocation areas; soil; heavy metal; spatial distribution; pollution assessment

众多污染物当中, 重金属由于其具有多源性、隐蔽性、污染后果严重等特点, 因而成为土壤环境研究的热点^[1]。含有重金属的污染物通过各种途径进入土壤, 造成土壤污染。土壤重金属污染不仅会造成农作物产量和质量的下降, 并可通过食物链危害人类的健康, 也可导致大气和水环境质量的进一步恶化^[2]。土壤重金属元素的含量分布反映了特定地区环境状况的一个重要侧面, 对研究土壤环境质量演变、人为活动对土壤质量的影响以及合理开发和利用土地资源具有重要意义^[3]。水库作为一类人工淡水生态系统, 不同于湖泊、河流或海洋生态系

统, 其生态系统受人类活动影响较大, 污染来源广、途径多、种类复杂。沉积物是水库生态环境的重要组成部分, 在库区水体环境中发挥重要作用^[4]。累积在水库沉积物中的重金属污染物在适宜的条件下, 可以从沉积物中重新释放到上覆水体中, 将会严重威胁水库水质的安全, 进而威胁到人体健康^[5]。因

收稿日期: 2012-03-08; 修订日期: 2012-06-13

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07528-002, 2012ZX07503-002); 国家标准制修订项目(BJ5091104)

作者简介: 张雷(1975~), 男, 高级工程师, 主要研究方向为环境工程、环境化学, E-mail: zhang_lei@craes.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: qinyw@craes.org.cn

此, 研究水库库区重金属及其污染程度对水库的土壤环境和水环境均具有重要意义。

为重点解决北京、天津、石家庄等沿线 20 多座大中城市的缺水问题, 2002 年我国开始实施包括西线、中线及东线这 3 条线路的南水北调工程^[6]。其中中线工程除重点解决大中城市的缺水外, 还兼顾沿线生态环境和农业用水。中线工程于 2003 年 12 月 30 日开工建设, 一期工程将于 2014 年竣工通水。丹江口水库是南水北调中线工程的水源地, 位于南水北调中线工程集水区的末端, 水库水质的有效控制和改善是中线工程成功的前提。保护好丹江口水库的水质, 确保一库清水向北流, 已经成为社会关注的热点。作为南水北调工程集水区和受水区的转换地, 丹江口水库通水后正常蓄水位将从 157 m 提到 170 m, 库容从 174.5 亿 m^3 增加到 290.5 亿 m^3 , 新增淹没区 305 hm^2 ^[7]。由于受到水库正常蓄水的影响, 在库周形成了大片移民迁建区。迁建区原有的土壤今后将随着蓄水被永久淹没, 成为新的河底沉积物。目前有关丹江口水库的研究已经做了大量的工作, 主要集中在水库上游水源区生态环境及水库水质等方面^[8-9], 但至今关于丹江口水库周边迁建区土壤的重金属污染及污染评价的研究尚鲜见报道。本研究主要以丹江口水库(河南省辖区)丹江库区新增迁建区土壤为对象, 按照土壤使用类型, 对其中 6 种重金属(Cd、Pb、Cu、Zn、Cr、As)的含量及空间分布进行分析, 并采用综合污染指数法和潜在生态危害指数法对其重金属污染及潜在生态危害进行定量评价, 以期为保障南水北调中线水源区水质安全及水资源的合理开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况与站位设置

丹江口水库位于豫、鄂、陕三省交界处, 地处汉江干流与其支流丹江交汇处下游 0.8 km, 控制流域面积 $9.5 \times 10^4 \text{ km}^2$, 总库容量达 $408.5 \times 10^8 \text{ t}$ ^[6]。水库位于我国北亚热带季风气候区, 具有显著的过渡性气候特征。水库于 1968 年建成, 库区成“V”字形, 形成丹库和汉库 2 个库区^[10]。中线引水口在丹江口水库的丹江库区下游陶岔处, 在河南省辖区主要涉及淅川、西峡两县, 其来水主要是丹江、老灌河、滔河^[11]。水源区光热、水资源比较丰富, 区域内森林覆盖率平均为 53.68%, 年日照时数 2019 h, 年均气温 15.4℃, 年积温 5123.3℃, 年均降雨量 808 mm^[12-13]。

本次调查的采样点如图 1 所示。于 2011 年 11 月在丹江口水库(河南省辖区)丹江库区周边迁建区设置 10 个主要站点进行采集, 布点编号为 1~10。在每个站点根据不同土地利用类型及环境状况又分别取数个采样点进行分析研究, 具体采样点设置情况见表 1。为便于讨论, 将调查区域划分为北部库区(6~10 站位)和南部库区(1~5 站位)2 个部分。

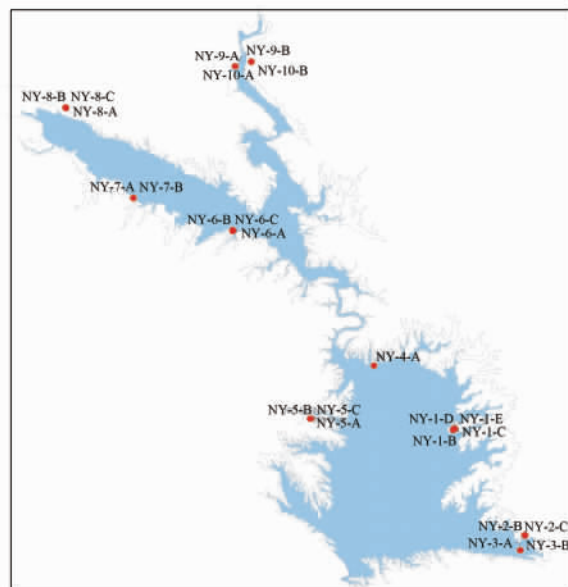


图 1 丹江口水库周边迁建区采样示意

Fig. 1 Sampling sites in the relocation areas from the Danjiangkou Reservoir, China

1.2 样品采集与处理

用木勺取表层 0~20 cm 土壤样品, 将样品装入聚乙烯袋中密封好, 于 4℃ 条件下保存带回实验室。在实验室中于 -20℃ 条件下冷冻保存, 经 FD-1A-50 型冷冻干燥机冷冻干燥处理, 用重物捣碎研磨, 过 100 目(0.149 mm)筛, 然后保存于封口袋中, 置于干燥器中备用。

1.3 测试项目与方法

(1) 重金属总量分析方法

Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、As、Fe、Mn、Al 总量分析采用 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 微波消解, 利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, 美国 Agilent 7500cx 型)测定; 分析过程中所用聚四氟乙烯容器均在 1:1 硝酸中浸泡 48 h 以上, 玻璃容器浸泡 24 h, 高纯水冲洗后晾干。分析所用酸均为优级纯, 水为高纯水。实验过程中每批样品均做全程空白, 以消除在样品处理及测定过程中可能带入的污染。实验过程中同步分析了国家标准土壤样品(GSS-1), 分别控制样品分析的精密

度和准确度. 重金属元素平行样的相对误差 <5% , 这 3 种常量元素平行样的相对误差 <5% 标准物的回收率在 80% ~ 120% 之间; Fe、Mn、Al 回收率在 95% ~ 120% 之间 ,满足美国 EPA 标准.

表 1 迁建区采样点概况

Table 1 Fundamental information of the sampling sites in the relocation areas					
站位编号	乡镇	村	经度/(°)	纬度/(°)	采样区环境
NY-1-A	香花镇	刘楼村	111.633 8	32.764 3	居住地
NY-1-B	香花镇	刘楼村	111.633 7	32.764 2	厕所/养殖
NY-1-C	香花镇	刘楼村	111.632 7	32.763 7	菜地
NY-1-D	香花镇	刘楼村	111.632 2	32.762 9	玉米地
NY-1-E	香花镇	刘楼村	111.634 3	32.763 9	果园(梨、苹果)
NY-2-A	九重镇	张仪港	111.693 0	32.671 8	耕地
NY-2-B	九重镇	张冲村	111.692 6	32.672 2	居住地
NY-2-C	九重镇	张冲村	111.692 9	32.672 3	菜地
NY-3-A	九重镇	张冲村	111.687 3	32.659 9	居住地
NY-3-B	九重镇	张冲村	111.687 4	32.659 9	耕地(小麦)
NY-4-A	马蹬镇	石桥村	111.561 8	32.820 3	林地
NY-5-A	仓房镇	陈庄村	111.498 3	32.779 7	居住地
NY-5-B	仓房镇	陈庄村	111.498 8	32.779 8	菜地(小白菜、菠菜)
NY-5-C	仓房镇	陈庄村	111.498 8	32.779 8	耕地(小麦)
NY-6-A	盛湾镇	宋湾村	111.437 6	32.939 8	居住地
NY-6-B	盛湾镇	宋湾村	111.437 8	32.939 7	耕地(芝麻地)
NY-6-C	盛湾镇	宋湾村	111.437 3	32.938 9	菜地
NY-7-A	滔河乡	张庄村	111.345 6	32.971 3	居住地
NY-7-B	滔河乡	张庄村	111.345 8	32.971 4	耕地(小麦地)
NY-8-A	大石桥乡	东岳庙村	111.287 8	32.049 0	居住地
NY-8-B	大石桥乡	东岳庙村	111.287 3	32.049 4	菜地
NY-8-C	大石桥乡	东岳庙村	111.287 2	32.049 6	耕地
NY-9-A	金河镇	张湾村	111.450 6	32.075 4	居住地
NY-9-B	金河镇	张湾村	111.451 1	32.075 5	耕地
NY-10-A	上集镇	周岭村	111.466 3	32.078 0	居住地
NY-10-B	上集镇	周岭村	111.466 3	32.078 3	耕地

(2) 土壤有机质含量及粒度测定

土壤有机质含量采用重铬酸钾容量法测定; 土壤粒度使用英国 Malvern 公司的 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪进行测定.

2 结果与讨论

2.1 粒度

按照 Shepard 粒度分类方法^[14], 迁建区表层土壤类型主要以粉砂质黏土为主, 粉砂质黏土在所监测的站位中占 88.46%. 其中, 粉砂所占百分比为 20.03% ~ 69.17% ,平均为 39.53%; 黏土所占百分比为 28.96% ~ 79.97% ,平均为 59.41%; 砂所占百分比为 0.00% ~ 5.04% ,平均为 1.17%. 由图 2 可知, 北部库区(6 ~ 10 站位) 土壤粒径变化较小, 主要以粉砂质黏土为主. 由于受到采样点周围土地利用类型的影响, 南部库区(1 ~ 5 站位) 的土壤粒径变化较大. 除 NY-1-A、NY-1-C 和 NY-3-B 采样点土壤类型以黏土质粉砂为主外, 其他采样点土壤类型均为粉砂质黏土.

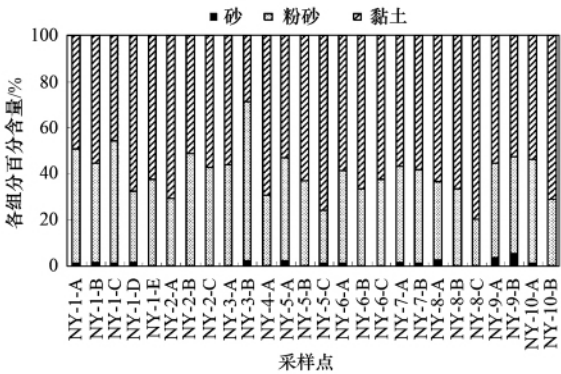


图 2 土壤粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of surface soil

2.2 有机质

调查发现, 丹江口迁建区表层土壤有机质含量为 0.07% ~ 2.98% ,平均值为 1.10% ,变化范围较大. 其中, NY-1-B 站最高, NY-7-A 站最低. 已有研究表明人为活动会大大增加沉积物有机质的外源输入^[15], NY-1-B 站点所处环境为厕所和养殖区, 直接导致了该站土壤中有机质含量偏高. 另外, 细颗粒

物质对有机质具有极强的吸附性,丹江口水库迁建区表层土壤主要以黏土和粉砂为主,这也可能会造成该区土壤中有有机质偏高。调查表明北部库区(6~10 站位)有机质含量远远大于南部库区(1~5 站位),这可能与采样点所处土壤环境有关,北部库区(6~10 站位)采样点土地利用类型多样,耕地以及养殖区的存在使得土壤中富集了大量的有机物质。而南部库区(1~5 站位)土地类型较单一,有机质含量相对较低。

2.3 Fe/Al/Mn

Fe、Al、Mn 是含量丰富的重要地球化学元素。Fe、Al、Mn 的水合(氢)氧化物是沉积物中重要的无机胶体,其主要代表为针铁矿(α -FeOOH)、水铝矿、水锰矿(γ -MnOOH)等,它们的巨大比表面积及其表面的化学活性使其具有对众多的重金属、金属及含氧阴离子的吸附能力,可以通过吸附、共沉淀等作用而影响沉积物中重金属的含量。它们的这些能力和作用具有十分重要的环境学意义^[16~18]。

调查发现丹江口水库迁建区表层土壤中 Fe 的含量在 20.09~28.58 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内,平均含量为 24.54 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Al 的含量在 2.33~41.90 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内,平均含量为 16.19 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Mn 的含量在 0.30~0.67 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内,平均含量为 0.44 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。3 种元素中以 Fe 含量最高,Al 次之,Mn 最少。北部库

区(6~10 站位)NY-10-A 采样点 Fe、Al、Mn 3 种元素的含量最高,这与粒度分析结果相一致,因为颗粒越细的土壤中水合 Fe、Mn 氧化物及黏土矿物的含量越高^[18]。

2.4 重金属含量与空间分布特征

表 2 给出了丹江口迁建区表层土壤重金属含量的指标值,并与河南省土壤环境背景值^[19]及全国水系沉积物平均值^[20]进行比较。从中可知,丹江口水库迁建区表层土壤中 6 种重金属元素的平均含量排序为 $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Cd}$ 。同时,从表 2 还可以看出,元素 Cd、Cu、As 含量均高于河南省土壤环境背景值及全国水系沉积物平均值。Pb 含量高于河南省土壤环境背景值而低于全国水系沉积物平均值,Cr 含量高于全国水系沉积物平均值而低于河南省土壤环境背景值,Zn 的含量均低于河南省土壤环境背景值及全国水系沉积物平均值。丹江口水库迁建区表层土壤中 Cd 的富集程度最为严重,分别为河南省土壤环境背景值及全国水系沉积物均值的 9.38 倍和 4.69 倍。其次,As 的富集程度也较为严重,分别为河南省土壤环境背景值及全国水系沉积物均值的 1.73 倍和 1.86 倍。总体而言,研究区域土壤中重金属含量普遍与其本底值相近,但其污染趋势不容乐观。

表 2 丹江口水库迁建区表层土壤重金属元素含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 2 Contents of heavy metal in surface soil in the relocation areas from the Danjiangkou Reservoir/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

数据类型	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As
最大值	11.34	44.62	113.30	29.14	85.70	27.64
最小值	0.08	17.00	40.21	16.56	48.97	11.35
平均值	0.61	23.11	58.25	22.65	58.99	16.95
河南省土壤环境背景值 ^[19]	0.065	22.30	62.50	20.00	63.20	9.80
全国水系沉积物平均值 ^[20]	0.13	25.00	68.00	21.00	58.00	9.10

图 3 为丹江口水库迁建区表层土壤中重金属含量沿程分布。可以看出,元素 Cu、Zn、Pb 具有相似的空间变化趋势,即高值区与低值区吻合,其沿程分布特征出现了多峰值变化,表明其值可能受到多种环境因素的共同影响。高值区主要出现在北部库区的采样点 NY-6-C、NY-8-B、NY-10-B 和南部库区的采样点 NY-1-B、NY-5-A。其中 Cu、Pb 均在 NY-1-B 点出现最高值,这可能是由于 NY-1-B 点所处环境为厕所和养殖区,已有研究表明研究区域畜禽粪便资源化利用水平较低,是库区的主要面源污染因素^[21]。另外由于饲料中广泛添加了 Cu、Zn、Fe、As、Mn 等元素,导致畜禽粪便积累了高量的重金

属^[22~26],因而使得该点重金属含量较高。Zn 的最高值出现在 NY-5-A 点,该点所处环境为居住地,研究表明 Zn 主要赋存在铁锰氧化物态和有机态中,这些赋存形态对环境变化尤为敏感,与人为污染的影响密切相关^[27]。而且汇水区内城镇环保基础设施差,其生活污染是重要污染源之一^[21]。因此,本研究认为 Zn 的高值出现集中反映了人为污染的影响。而在采样点 NY-6-C、NY-8-B、NY-10-B,Cu、Zn、Pb 的含量也比较高,这主要是由于这 3 点所处采样环境主要是耕地,已有研究表明化肥的施用是造成该区域农村生态环境污染和生态破坏的主要因素^[21]。通常肥料的连续施用会向土壤中输入一定量

的重金属^[26]. 说明周边化肥、农药的使用,可能是造成 Cu、Zn、Pb 污染的重要原因.

由图 3 可以看出,元素 Cr、As 含量的沿程分布也出现了多峰值变化,且均在 NY-2-C 处出现一个高值. 由表 1 可知,该点处于九重镇,采样点所处环境为菜地. 而河南省最大的钼矿就位于九重镇,研究表明钼矿的采掘已造成受纳水体和采掘区土壤中 Cr、As 等不同程度的超标^[28]. 说明该矿的重金属排放与该点重金属含量较高可能有着很大的关系. 元素 Cr、As 的最高值分别出现在 NY-1-C 和 NY-8-A 点,它们所处的采样环境分别为菜地和居住地,说明 Cr、As 的高含量可能是由于分别受到农业面源污染和人为污染的影响. 元素 Cd 含量的沿程分布总体上比较均匀,但在 NY-6-A 点出现了最高值 $11.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这可能是由于该点处于人类居住地,且该点周边又有宋湾码头和盛湾变电站,其元素 Cd 含量升高可能为沿岸人为生产行为所致.

与国内几大典型的水库沉积物中重金属含量相比(表 3),可以看出丹江口水库迁建区表层土壤中元素 Cd、Cr 的平均含量普遍处于较低的水平,但 Cd 的含量略高于高州水库,而 Cr 的含量要高于官厅水库. 研究区域 As 的含量均高于其他水库. Zn 的含量明显偏低,但与官厅水库及石梁河水库沉积物中 Zn 的含量接近. Cu 的含量仅为大伙房水库沉

积物中的 1/3,但略接近或超过其他水库沉积物中 Cu 的含量. 以上事实说明丹江口水库迁建区表层土壤中 Cd、As 的富集程度较严重,表明水库周边受人类活动影响而造成的重金属污染较明显. 随着水库的蓄水,迁建区原有的土壤蓄积的大量未清理的污染物将成为重金属主要的污染源.

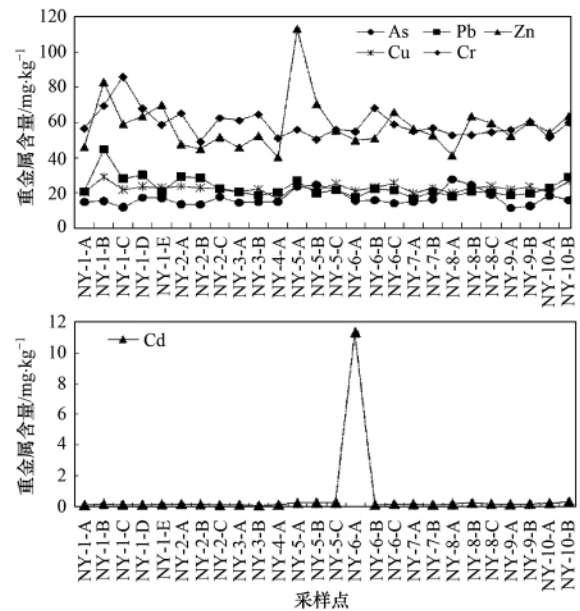


图 3 丹江口水库迁建区表层土壤中重金属含量沿程分布
Fig. 3 Variation of heavy metal concentrations in surface soil in the relocation areas from the Danjiangkou Reservoir

表 3 中国不同水库表层沉积物重金属含量对比¹⁾ / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 3 Concentrations of heavy metals in different reservoir sediments in China / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

地点	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As	文献
官厅水库	0.68	4.68	53.90	12.58	32.09	6.83	[29]
密云水库	0.93	7.78	66.01	16.64	62.96	10.10	[30]
大伙房水库	2.38	36.69	137.49	65.20	81.87	—	[5]
石梁河水库	—	29.90	51.75	24.15	60.25	13.23	[31]
高州水库	0.20	56.88	306.98	16.42	96.63	7.96	[4]
丹江口水库	0.61	23.11	58.25	22.65	58.99	16.95	本研究

1) “—”表示文献中没有相关数据

2.5 地化元素等与重金属元素的相关性分析

由表 4 可知,丹江口水库迁建区表层土壤的粒度与重金属之间的相关性较低,说明土壤粒度对于研究区土壤中重金属的含量分布影响不大. 有机质与 Pb、Zn 之间均呈现显著性正相关关系,说明有机质含量与 Pb、Zn 在水环境中的行为存在密切关系,Stone 等^[32]的研究也认为有机质结合态都是 Zn、Pb 等重金属的主要存在形态. Fe 与 Cu、Cr 之间都呈显著性正相关关系,与 As 之间呈显著性负相关关系. Al 与 Cr 之间呈显著性负相关关系,与 As 之间呈显著性正

相关关系. Mn 则与各元素之间的相关性均不显著. 说明 Fe、Al 相可能是该区域重金属元素的主要吸附相. 元素 Pb 与 Cu、Zn 两两之间均呈显著性正相关性,说明这些金属迁移过程具有相似的规律. 从地球化学的角度看,这些金属之间具有相似的地球化学行为,这也说明了它们可能具有一定的同源性. 重金属元素空间分布也显示了元素 Cu、Zn、Pb 具有相似的沿程变化走势,与相关分析的结果相符. Cr 与 Pb、As 之间分别呈现显著的正、负相关关系,说明 Cr 与 Pb、As 可能也具有一定的同源性.

表 4 丹江口水库迁建区土壤理化性质与重金属总量间的相关分析¹⁾

Table 4	Correlation matrix of geochemical characters in surface soil and heavy metal contents in the relocation areas from the Danjiangkou Reservoir											
	粉砂	黏土	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As	有机质	Fe	Al	Mn
粉砂	1											
黏土	-0.994**	1										
Cd	0.010	-0.006	1									
Pb	-0.007	0.020	-0.195	1								
Zn	0.026	-0.034	-0.102	0.409*	1							
Cu	-0.183	0.183	-0.120	0.660**	0.556**	1						
Cr	0.257	-0.254	-0.119	0.476*	0.114	0.321	1					
As	-0.340	0.340	-0.051	-0.159	0.290	-0.015	-0.425*	1				
有机质	-0.130	0.123	0.091	0.562**	0.472*	0.358	0.213	0.146	1			
Fe	0.143	-0.135	-0.003	0.316	-0.191	0.397*	0.598**	-0.479*	-0.153	1		
Al	-0.377	0.340	0.044	-0.287	0.004	-0.130	-0.522**	0.714**	0	-0.606**	1	
Mn	-0.049	0.016	-0.229	0.373	0.347	0.237	-0.167	0.188	0.040	-0.266	0.359	1

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

2.6 丹江口水库迁建区表层土壤重金属污染评价

国内外目前普遍采用的评价土壤中重金属污染的方法主要有综合指数法、富集因子法、地累积指数法、潜在生态危害指数法等^[33]。每种方法都有其优点和不足,因此难以用 1 种方法评价重金属的污染状况。本文采用综合指数法和潜在生态危害指数法 2 种方法来评价丹江口水库周边迁建区表层土壤重金属的污染状况。

2.6.1 表层土壤重金属综合指数法评价

采用单因子指数法,对迁建区表层土壤中的重金属的污染状况进行分析和评价,单个污染物的污染指数计算公式为:

$$C_f^i = c^i / c_n^i \tag{1}$$

式中 C_f^i 为某一重金属元素的污染指数; c^i 为土壤中重金属的实测浓度; c_n^i 为重金属含量的环境背景值。

多种重金属污染的综合效应,则是通过综合污染指数来表征,计算公式为:

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_f^i \tag{2}$$

式中 C_d 为多种重金属污染度,衡量多种重金属的富集程度; n 为重金属种类。

按污染指数的大小,可相应地把污染程度分成 4 个等级(表 5)。

表 5 底质环境质量分级

Table 5 Criterion for sediment assessment				
污染指数	轻微	中等	强	很强
C_f^i	≤ 1	1 ~ 3	3 ~ 6	≥ 6
C_d	≤ 5	5 ~ 10	10 ~ 20	≥ 20

将丹江口水库迁建区土壤中各重金属元素的实测浓度代入公式(1), c_n^i 选用河南省主要元素的土壤环境背景值(Cu 20.0, Cd 0.065, Pb 22.3, Cr 63.2, Zn 62.5, As 9.8, 单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[19], 计算得丹江口水库迁建区表层土壤中重金属综合污染指数(表 6)。

表 6 丹江口水库迁建区表层土壤中重金属综合污染指数

Table 6 The C_f^i of heavy metals in surface soil in the relocation areas from the Danjiangkou Reservoir							
丹江口水库	污染指数 C_f^i						C_d
	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As	
总平均值	9.362	1.036	0.932	1.132	0.933	1.729	15.126

由表 6 知丹江口水库迁建区表层土壤中污染指数最大的重金属元素为 Cd,其污染程度为很强, Cd 的污染指数最大值为 174.42,位于 NY-6-A 站位,其污染程度为很强。其次在 NY-10-B 站位其污染指数为 5.06,其污染程度为强。Cd 为本次调查中丹江口迁建区表层土壤最主要的污染重金属。As、Cu、Pb 的污染指数均小于 3,其污染程度为中等。Cr 和 Zn 的污染指数均小于 1,其污染程度均为轻微。6 种重

金属污染指数由大到小排序为: Cd > As > Cu > Pb > Cr > Zn。由多种重金属的综合污染指数 C_d 评价结果可知, $10 < C_d < 20$,可知丹江口水库迁建区表层土壤中重金属污染程度总体为强,表明丹江口水库迁建区的综合污染程度较高,尤其是 Cd、As 的污染问题比较突出,需要采取相关措施加以有效地管理和控制。

2.6.2 表层土壤重金属潜在生态危害法评价

潜在生态危害指数法由瑞典科学家 Hakanson 提出^[34],是根据重金属性质及其在环境中迁移转化沉积等行为特点,从沉积学的角度对土壤或者沉积物中的重金属进行评价.潜在生态危害指数法的计算公式如下:

$$f_i = c_i/B_i \quad (1)$$

$$E_i = T_i \times f_i \quad (2)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n T_i \times f_i = \sum_{i=1}^n T_i \times c_i/B_i \quad (3)$$

式中 f_i 为第 i 种重金属的污染系数; c_i 为第 i 种重金属的实测含量; B_i 为重金属 i 的评价参比值; E_i 为单个重金属的潜在生态危害系数; T_i 为单个污染物的毒性响应参数,反映重金属的毒性水平及生物对重金属污染的敏感程度; RI 为多种重金属潜在生态风险危害指数,等于所有重金属潜在生态危害系数的总和.重金属污染程度及潜在生态危害分级划分标准见表 7.

表 8 丹江口水库迁建区表层土壤中重金属污染系数及潜在生态危害指数

Table 8 The E_i and RI of heavy metals in surface soil in the relocation areas from the Danjiangkou Reservoir

丹江口水库	E_i						RI
	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	As	
总平均值	280.87	5.18	0.93	5.66	1.87	17.29	311.81

由单个重金属潜在生态危害系数 E_i 可以得出,丹江口水库迁建区表层土壤中潜在生态危害最大的重金属为 Cd,其潜在生态危害程度为很强,其在 NY-6-A 处潜在生态危害达到极强.元素 Cu、Pb、Zn、Cr、As 在所有站位 E_i 均小于 40,潜在生态危害为轻微.6 种重金属潜在生态危害由大到小排序为: Cd > As > Cu > Pb > Cr > Zn.由多种重金属潜在生态危害指数 RI 评价结果可知, $300 \leq RI < 600$,丹江口水库迁建区土壤总体潜在生态危害为强. Cd 成为所有元素中最主要的生态风险贡献因子,主要原因可能是丹江口水库迁建区表层土壤中 Cd 的含量远高于其背景值,且 Cd 毒性水平较高.因此作为该区域目前主要的环境风险因子 Cd,对丹江口水库今后的生态环境健康状况的影响已不容忽视.

3 结论

(1) 比较丹江口水库迁建区土壤中重金属含量与河南省土壤背景值和全国水系沉积物平均值发现, Cd、Cu、As 含量均高于河南省土壤环境背景值及全国水系沉积物平均值. Pb 含量高于河南省土壤环境背景值而低于全国水系沉积物平均值, Cr 含量高于全国水系沉积物平均值而低于河南省土壤环

表 7 重金属污染程度及潜在生态危害等级划分标准

Table 7 Dividing standards of heavy metal pollution and ecological risk levels

E_i 范围	单个污染物生态危害程度	RI 范围	总潜在生态危害程度
$E_i < 40$	轻微	$RI < 150$	轻微
$40 \leq E_i < 80$	中等	$150 \leq RI < 300$	中等
$80 \leq E_i < 160$	强	$300 \leq RI < 600$	强
$160 \leq E_i < 320$	很强	$RI \geq 600$	很强
$E_i \geq 320$	极强		

将迁建区土壤各重金属元素的实测浓度代入公式(1)~(3), B_i 选用河南省土壤环境背景值^[19],取 Cu 20.0, Cd 0.065, Pb 22.3, Cr 63.2, Zn 62.5, As 9.8, 单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 重金属元素 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As 的毒性响应参数 T_i 分别为 5、5、1、30、2、10^[35], 计算得丹江口水库迁建区表层土壤中重金属潜在生态危害系数 E_i 及重金属潜在生态危害指数 RI 值(表 8).

境背景值, Zn 的含量均低于河南省土壤环境背景值及全国水系沉积物平均值, 其中 Cd 的富集最为严重.

(2) 丹江口水库迁建区表层土壤中 Cu、Zn、Pb 的空间分布规律相似, 其沿程分布出现了多峰值特征. Cr、As 的沿程分布也出现了多峰值的变化, 但其高值区的出现主要受到了上游钒矿开采的影响. Cd 的总体分布比较均匀, 但在 NY-6-A 点出现了极高值, 这主要受到了人为因素的影响.

(3) 相关分析结果表明, Pb 与 Cu、Zn 两两之间均呈显著性正相关性, Cr 与 Pb、As 之间分别呈现显著的正、负相关性; Fe、Al 对 Cu、Cr、As 含量的变化起着重要的作用. 土壤粒度对于 6 种重金属元素的分布影响不大. 有机质与 Pb、Zn 之间均呈现显著性正相关关系, 说明有机质含量与 Pb、Zn 在水环境中的行为存在密切关系.

(4) 2 种沉积物重金属污染评价方法的结果具有一定的一致性. 结果表明, 丹江口水库迁建区表层土壤中 Cd 为最主要的污染元素, 且具有较强的生态危害. 其次 As 的污染程度较高. 6 种重金属潜在生态危害排序为: Cd > As > Cu > Pb > Cr > Zn. 丹江口水库周边迁建区土壤总体污染程度为强.

参考文献:

- [1] 李东艳, Francois M, 任玉芬. 重金属污染土壤萃取方法选择及参数优化[J]. 地学前缘, 2005, 12(S1): 189-192.
- [2] 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 等. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 79-84.
- [3] 王祖伟, 徐利森, 张文具. 土壤微量元素与人类活动强度的对应关系[J]. 土壤通报, 2002, 33(4): 303-305.
- [4] 胡国成, 许振成, 赵学敏, 等. 高州水库表层沉积物重金属污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2011, 24(8): 949-957.
- [5] 罗燕, 秦延文, 张雷, 等. 大伙房水库表层沉积物重金属污染分析与评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 987-995.
- [6] 谭香, 夏小玲, 程晓莉, 等. 丹江口水库浮游植物群落时空动态及其多样性指数[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 2875-2882.
- [7] 翁立达, 叶闯, 姜保峰, 等. 南水北调中线工程水源地的水质保护[J]. 人民长江, 2005, 36(12): 24-25, 43.
- [8] 李思悦, 程晓莉, 顾胜, 等. 南水北调中线水源地丹江口水库水化学特征研究[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2111-2116.
- [9] 汪兴中, 蔡庆华, 李凤清, 等. 南水北调中线水源区溪流大型底栖动物群落结构的时空动态[J]. 应用与环境生物学报, 2009, 15(6): 803-807.
- [10] 邬红娟, 彭建华, 韩德举, 等. 丹江口水库浮游植物及其演变[J]. 湖泊科学, 1996, 8(1): 41-50.
- [11] 陈静, 丁卫东, 焦飞, 等. 丹江口水库总氮含量较高的调查分析[J]. 中国环境监测, 2005, 21(3): 54-57.
- [12] 封光寅, 胡家庆, 陈学谦, 等. 南水北调中线水源区水质状况及防治对策[J]. 中国水利, 2005, (8): 48-50.
- [13] 樊万选. 南水北调中线水源区污染防治与生态环境保护研究[J]. 环境保护, 2006, 1B(2): 64-68.
- [14] 王中波, 杨守业, 张志珣. 两种碎屑沉积物分类方法的比较[J]. 海洋地质动态, 2007, 23(3): 36-40.
- [15] 朱广伟, 陈英旭. 沉积物中有机质的环境行为研究进展[J]. 湖泊科学, 2010, 13(3): 272-279.
- [16] Stumm W, Sulzberger B. The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(8): 3233-3257.
- [17] 贾国东, 钟佐燊. 铁的环境地球化学综述[J]. 环境科学进展, 1998, 7(5): 74-84.
- [18] 秦延文, 孟伟, 郑丙辉, 等. 渤海湾天津段潮间带沉积物柱状样重金属污染特征[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 268-273.
- [19] 邵丰收, 周皓韵. 河南省主要元素的土壤环境背景值[J]. 河南农业, 1998, (10): 29.
- [20] 鄢明才, 迟清华. 中国东部地壳与岩石的化学组成[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 193-194.
- [21] 陈静, 丁卫东, 徐广华, 等. 丹江口水库河南省辖区总氮污染状况调查[J]. 中国环境监测, 2010, 26(2): 49-52.
- [22] Sheppard S C, Grant C A, Sheppard M I, et al. Risk indicator for agricultural inputs of trace elements to Canadian soils [J]. Journal of Environmental Quality, 2009, 38(3): 919-932.
- [23] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 392-397.
- [24] 董占荣, 陈一定, 林咸永, 等. 杭州市郊规模化养殖场猪粪的重金属含量及其形态[J]. 浙江农业学报, 2008, 20(1): 35-39.
- [25] 刘志红, 刘丽, 李英. 进口化肥中有害元素砷、镉、铅、铬的普查分析[J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(2): 77-78.
- [26] 王起超, 麻壮伟. 某些市售化肥的重金属含量水平及环境风险[J]. 农村生态环境, 2004, 20(2): 62-64.
- [27] 夏福兴, 陈敏, 陈邦林, 等. 长江口最大浑浊带悬浮颗粒中有机重金属的异常[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 1996, (1): 52-56.
- [28] 尹伟, 史志华, 雷阿林. 丹江口水库水环境问题分析研究[J]. 人民长江, 2011, 42(13): 90-94.
- [29] 王铁宇, 罗维, 吕永龙, 等. 官厅水库周边土壤重金属空间变异特征及风险分析[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 225-231.
- [30] 李祥玉, 季宏兵, 朱先芳, 等. 北京北部水源地沉积物中重金属元素分布及形态研究[J]. 现代农业科技, 2010, (9): 273-277, 285.
- [31] 孟红明, 张振克. 石梁河水库沉积物中重金属的累积污染研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(3): 44-50.
- [32] Stone M, Droppo I G. Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada[J]. Environmental Pollution, 1996, 93(3): 353-362.
- [33] 郭笑笑, 刘丛强, 朱兆洲, 等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 889-896.
- [34] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [35] 范文宏, 张博, 张融, 等. 锦州湾沉积物中重金属形态特征及其潜在生态风险[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(1): 54-58.