

三峡水库消落区蓄水前土壤重金属含量 及生态危害评价*

叶琛^{1,2,3} 李思悦^{1,2} 卜红梅^{1,2,3} 陈晰^{1,2,3} 张全发^{1,2†}

(1 中国科学院武汉植物园, 武汉 430074)

(2 中国科学院水生植物与流域生态重点实验室, 武汉 430074)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

HEAVY METALS IN SOIL OF THE EBB-TIDE ZONE OF THE THREE-GORGES RESERVOIR AND THEIR ECOLOGICAL RISKS

Ye Chen^{1,2,3} Li Siyue^{1,2} Bu Hongmei^{1,2,3} Chen Xi^{1,2,3} Zhang Quanfa^{1,2†}

(1 Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China)

(2 Key Laboratory of Aquatic Botany and Watershed Ecology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430074, China)

(3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

关键词 三峡水库; 消落区; 重金属; 生态危害评价
中图分类号 X53 文献标识码 A

三峡工程是当今世界最大的水利枢纽工程, 其建设对我国生态环境和社会经济发展产生深远的影响。三峡水库 2003 年 6 月开始蓄水, 至 2009 年水库将全部建成。根据拟定的“蓄清排浊”的运行方案, 水库每年水位在高程 145 m 至 175 m 之间变化, 在库区两岸会形成水位涨落高差达 30 m 且水位冬涨夏落、反自然节律的消落区, 总面积为 348.9 km²[1]。水库消落区是陆生生态系统和水生生态系统的过渡地带, 在此区间, 陆域与水域物质、能量的转移和交换频繁, 消落区内土壤的重金属元素也会与库区水体发生频繁的交换和转移, 影响三峡水库水质。

目前, 三峡库区消落区土壤重金属的研究主要集中在不同土地利用方式以及不同土壤类型下重金属分布及污染评价[2-5], 对于消落区 145 ~ 175 m 水位线间的集中研究很少。本文以三峡库区消落区的上起重庆市巴南区、下至湖北省秭归县的 12 个区县的土壤为研究对象, 分析了蓄水前 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、As、Cr 等重金属元素的含量, 并对其生态危害进行评价, 为比较退水前后土壤重金属含量的变

化及研究土壤对库水水质的影响以及土壤重金属含量与水文特征变化之间的关系提供基础数据, 同时对消落区的生态恢复治理也具有指导意义。

1 材料与方法

1.1 采样方法

采样点位于三峡库区的长江干流, 包括巴南、渝北、长寿、涪陵、丰都、忠县、万州、云阳、奉节、巫山、巴东、秭归 12 个区县, 其中巴南、渝北、长寿和涪陵为上游地区, 丰都、忠县、万州和云阳为中游地区, 奉节、巫山、巴东和秭归为下游地区。在每个采样点在长江两岸分 3 个海拔区间 (145 ~ 155 m、155 ~ 165 m、165 ~ 175 m) 随机取样, 样地一般选在荒地或者撂荒地上。除巴南地区水位较高只取 2 个样外, 其余地区均取 6 个样, 共计 68 个样。每个样方是 1 m × 1 m 大小, 采集深度为 0 ~ 20 cm 的表层混合土样。采样时间为蓄水前 2008 年 8 ~ 9 月。采样点的分布见图 1。

* 国务院三峡建设委员会办公室项目 (SX2008-005)、国家科技支撑计划项目 (2008BAD98B08) 资助

† 通讯作者: 张全发, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事景观生态学和流域生态学研究。E-mail: qzhang@whgcas.cn

作者简介: 叶琛 (1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为土壤环境监测与土壤氮循环。E-mail: yechen922@sina.com

收稿日期: 2009-04-15; 收到修改稿日期: 2009-08-22

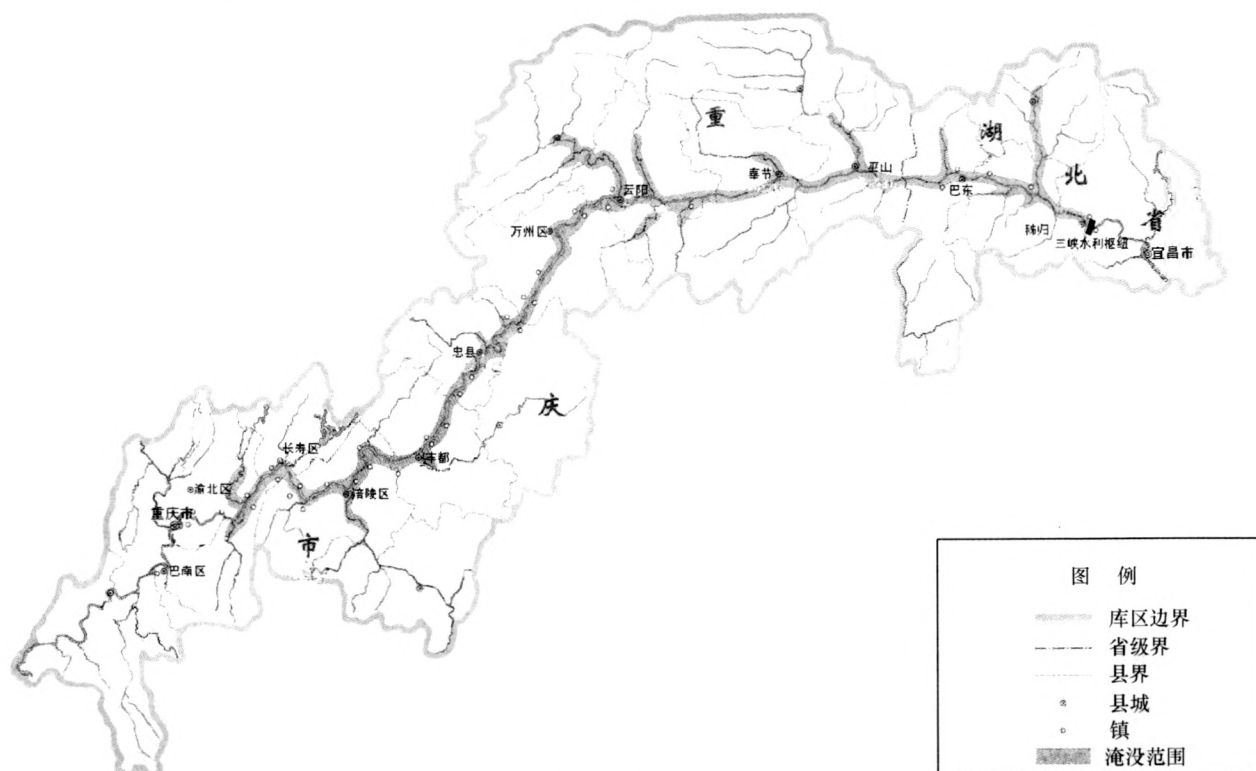


图1 采样点示意图

1.2 监测指标及方法

主要监测 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、As、Cr 7 项指标。分析方法为国家土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 规定的分析方法: Cu、Zn、Pb、Cd 和 Cr 采用火焰原子吸收分光光度法进行测定, Hg 用冷原子分光光度法测定, As 采用 DDC-Ag 分光光度法^[6]。

1.3 统计方法

本文所有的数据处理均采用 Excel、SPSS13.0 进行。

2 结果与分析

2.1 三峡库区消落区土壤重金属含量分布特征分析

国家土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 将土壤环境质量分为 3 个等级。一级标准为保护区域自然生态、维持自然背景的土壤环境质量的限制值, 二级标准为保障农业生产、维护人体健康的土壤限制值, 三级标准为保障农林业生产和植物正常生长的土壤临界值。本研究是以保护区域自然生态, 即国家土壤环境质量标准一级标准对库区土壤进行评价, 评价指标为 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、As、Cr^[7]。

三峡库区消落区从上游到下游各区县土壤重金属含量平均值见表 1 所示, 从总体上看, Cu、Pb、Zn 和 Cd 均是上游值高于中下游, 中游含量最低, 这与以往有关三峡库区土壤重金属含量的研究一致^[4], Hg 和 Cr 含量在各个地方差异不大, 变异系数较小, 并且含量均在国家一级标准之下。As 呈现上游和下游含量高, 中游含量最低。

从这 12 个采样区土壤重金属含量分析 (表 1), Cu、Pb、Zn 在中下游涪陵至秭归段均达到国家土壤环境质量一级标准, 上游为国家的二级标准; Cd 上游巴南至涪陵段含量为国家的三级标准, 中下游为二级标准; Hg、Cr 达到了国家的一级标准; As 除万州达到国家一级标准, 其余均超过了国家的一级标准, 中段为国家二级标准, 巴南、奉节至秭归达到了国家三级标准, 与以往的研究相比^[4], 土壤中 As 含量明显增加。Cu、Pb、Zn、Cd、As 含量呈现上游和下游含量高及中游含量低的空间格局, 这主要是因为上游水位高, 土壤受淹的范围大, 而中游只有部分被淹过, 同时上游地区为重庆市主城区, 受工业、生活污染的影响, 大量重金属污染物排入江水, 土壤被淹水后受污染的江水中的重金属会通过交换、扩散和沉淀等方式向消落区土壤迁移, 而下游地区含量高是与地质自然背景值高^[2]有关。变异系数

表 1 三峡库区消落区土壤重金属含量 (mg kg^{-1})

采样区	样品数	pH	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	As	Cr
巴南	2	7.02	75.75	53.31	130.28	0.62	0.08	25.87	40.99
渝北	6	7.43 ± 0.22	55.79 ± 20.84	48.86 ± 11.61	112.19 ± 21.88	0.48 ± 0.08	0.08 ± 0.02	23.05 ± 3.87	42.48 ± 4.98
长寿	6	7.69 ± 0.09	48.76 ± 34.41	48.65 ± 14.22	111.07 ± 28.21	0.52 ± 0.12	0.08 ± 0.07	20.20 ± 6.62	60.20 ± 7.05
涪陵	6	7.17 ± 0.52	27.84 ± 13.63	32.83 ± 9.58	78.70 ± 19.28	0.41 ± 0.11	0.08 ± 0.02	17.68 ± 5.80	42.49 ± 3.19
丰都	6	7.07 ± 0.81	16.92 ± 7.87	29.81 ± 2.87	61.58 ± 12.20	0.27 ± 0.07	0.07 ± 0.02	18.73 ± 8.14	36.31 ± 10.36
忠县	6	7.14 ± 0.90	21.01 ± 15.90	31.00 ± 8.98	68.06 ± 18.90	0.26 ± 0.12	0.07 ± 0.03	17.17 ± 6.37	43.68 ± 11.99
万州	6	6.93 ± 0.79	19.04 ± 13.36	26.74 ± 6.31	69.55 ± 7.83	0.21 ± 0.08	0.09 ± 0.07	13.60 ± 5.11	38.73 ± 4.31
云阳	6	7.74 ± 0.09	11.72 ± 0.92	29.53 ± 3.06	58.80 ± 7.53	0.34 ± 0.07	0.08 ± 0.06	15.11 ± 2.00	40.38 ± 3.32
奉节	6	7.80 ± 0.10	22.24 ± 1.79	34.73 ± 2.62	59.34 ± 4.14	0.59 ± 0.08	0.07 ± 0.02	23.36 ± 1.61	33.52 ± 3.43
巫山	6	7.91 ± 0.04	32.93 ± 3.83	34.64 ± 2.59	67.11 ± 4.13	0.59 ± 0.09	0.05 ± 0.01	39.06 ± 15.66	39.87 ± 5.66
巴东	6	7.60 ± 0.16	30.25 ± 9.52	33.65 ± 4.19	68.99 ± 1.83	0.32 ± 0.07	0.08 ± 0.05	33.13 ± 3.49	46.35 ± 2.10
秭归	6	7.63 ± 0.36	18.14 ± 1.77	30.14 ± 2.89	59.99 ± 4.95	0.29 ± 0.08	0.06 ± 0.04	21.78 ± 6.91	38.34 ± 5.96
GS		7.00	35.00	35.00	100.00	0.20	0.15	15.00	90.00

注:巴南地区只采 2 个样,无标准差;GS 指国家土壤环境质量标准的一级标准

是统计数波动特征的参数,可以反映该元素在各个地区的分布情况,从表 2 可知,Cu 变异系数最高,达到 60%,说明各区县之间 Cu 含量有较大的差异,其他元素的变异系数较小,说明各区县受这些重金属污染的程度相似。重金属测定方法本身的变异系数在 10% 以内,说明各样点重金属含量存在很大差异,同时一定程度上反映了土壤的主要污染元素为 Cd、As、Cu。

表 2 土壤重金属含量的基本统计特征

元素	范围 (mg kg^{-1})	平均值 (mg kg^{-1})	标准差	变异系数 (%)
Cu	11.72 ~ 75.75	31.7	19.06	60
Pb	26.74 ~ 53.31	36.16	8.89	24
Zn	58.80 ~ 130.3	78.8	24.62	31
Cd	0.21 ~ 0.62	0.41	0.14	34
Hg	0.05 ~ 0.09	0.07	0.01	14
As	13.6 ~ 39.06	22.39	7.41	33
Cr	33.52 ~ 60.20	41.94	6.68	16

2.2 三峡库区消落区土壤重金属间及与 pH 相关性分析

由于地球化学条件的相似性,以及造成土壤污染的污染源中金属元素共存于土壤中,导致重金属元素在总量上相关。为了解各重金属元素之间的相关性,在基本分析的基础上,对调查的全部土样重金属元素两两之间进行相关性分析(表 3)。结果表明,重金属 Cd、Pb、Cu、As、Zn 间存在极显著正相关关系,除 Hg 表现的相对独立外,各重金属之间关

系密切,各采样区同时受到几种重金属元素污染的可能性较大,即土壤污染存在复合污染特性^[5]。

表 3 土壤重金属间及与 pH 相关性分析

	Hg	As	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn
As	-0.064						
Cr	0.090	0.147					
Cd	-0.020	0.532 **	0.174				
Pb	0.207	0.370 **	0.428 **	0.702 **			
Cu	0.316 **	0.382 **	0.333 **	0.601 **	0.901 **		
Zn	0.249 *	0.174	0.471 **	0.521 **	0.911 **	0.900 **	
pH	-0.294 *	0.397 **	0.321 **	0.521 **	0.279 *	0.157	0.112

注:“*”表示在 0.05 水平显著相关;“**”表示在 0.01 水平显著相关。 $n=68$

土壤 pH 是影响土壤重金属含量的一个关键因子,其主要是通过影响重金属化合物在土壤溶液中的溶解度来影响重金属的行为,从而影响重金属含量^[8]。从表 3 可知,pH 与 As、Cr、Cd 含量呈极显著正相关,这可能是因为土壤 pH 越高,这几种重金属的溶解性越差,土壤吸附的量就越多,因此含量就越高^[9]。与 Hg 含量呈显著负相关,这是因为土壤中的汞在淹水厌氧条件以及碱性环境下形成二甲基汞,其难溶于水,易挥发,易被光解为甲烷、乙烷和汞^[10],随着 pH 增加,形成越来越多的二甲基汞,并且被分解挥发,从而减少土壤中汞的含量。由此可见,三峡库区消落区土壤会向空气中排放大量的气态汞和二甲基汞,所测得的土壤中汞的含量要小

于土壤的实际含量,这也在一定程度上解释了三峡库区土壤 Hg 的背景值(0.046 mg kg^{-1})远低于国家土壤环境质量标准的一级标准值(0.15 mg kg^{-1}),因此对三峡消落带土壤污染治理方面要充分考虑到这一点。

2.3 三峡库区消落区土壤重金属污染及生态危害评价

本研究采用瑞典学者 Hakanson^[11]提出的潜在生态危害指数法对三峡库区消落区土壤重金属污染及生态危害进行评价。该方法考虑到不同重金属的毒性差异及环境对重金属污染的敏感程度,以及重金属区域背景值的差异,是能综合反映重金属对生态环境影响潜力的指标,在国际上被广泛应用。根据这一方法,某一区域土壤中第 i 种重金属的潜在生态危害系数(Potential ecological risk coefficient) E_r^i 及土壤中多种重金属的综合潜在生态危害指数(Potential ecological risk index) RI ^[10]可分别表示为:

$$E_r^i = T_r^i \cdot c_f^i$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot c_f^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot c_i^i / c_n^i$$

式中, c_f^i 为重金属的富集系数($c_f^i = c_i^i / c_n^i$); c_i^i 为重金属 i 的实测含量; c_n^i 为计算所需的参照值,采用三峡库区土壤重金属背景值(单位: mg kg^{-1}): As 5.84; Cd 0.134; Cr 78.0; Cu 25.0; Hg 0.046; Pb 23.9; Zn 69.9^[12]; T_r^i 为重金属 i 的毒性系数,主要反映重金属的毒性水平和环境对重金属污染的敏感程度。As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 毒性系数分别为:10、30、2、5、40、5、1^[13]。

表 4 Hakanson 潜在生态危害分级表^[11]

生态危害 系数	生态危害程度				
	轻微	中等	强	很强	极强
E_r^i	<40	40~80	80~160	160~320	>320
RI	<150	150~300	300~600	600~1200	>1200

表 5 三峡库区消落带土壤重金属潜在生态危害系数和危害指数

采样区	E_r^i							RI
	Hg	As	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn	
巴南	73.00	44.29	1.05	138.53	11.15	15.15	1.86	285.0
渝北	69.22	39.47	1.09	107.56	10.22	11.16	1.60	240.3
长寿	72.28	34.59	1.54	117.07	10.18	9.75	1.59	247.0
涪陵	71.20	30.28	1.09	91.14	6.87	5.57	1.13	207.3
丰都	62.21	32.07	0.93	60.54	6.24	3.38	0.88	166.3
忠县	61.31	29.40	1.12	58.40	6.49	4.20	0.97	161.9
万州	78.40	23.28	0.99	48.04	5.59	3.81	1.00	161.1
云阳	68.68	25.87	1.04	77.15	6.18	2.34	0.84	182.1
奉节	58.61	40.00	0.86	133.12	7.27	4.45	0.85	245.2
巫山	39.90	66.88	1.02	131.90	7.25	6.59	0.96	254.5
巴东	69.76	56.72	1.19	72.48	7.04	6.05	0.99	214.2
秭归	51.05	37.29	0.98	64.65	6.30	3.63	0.86	164.8

依据 Hakanson 潜在生态危害分级表(表 4),从表 5 可知,以单个重金属的潜在生态危害系数来评价,Cr、Pb、Cu、Zn 属于轻微生态危害;Hg 为中等生态危害程度;As 除渝北至云阳段为轻微危害,其余地区为中等危害;Cd 在中部丰都至云阳,以及坝区巴东和秭归为中等危害,其余地区为强度危害。7 种重金属的潜在生态危害顺序为 $Cd > Hg > As > Cu > Pb > Zn > Cr$,因此也在一定程度上说明了土壤主要污染元素为 Cd、Hg、As。这与前文用国家土壤环

境质量标准的一级标准评价的结果相比,土壤中的污染元素多了 Hg,这是因为选取的标准值不同,Hakanson 潜在生态危害评价选取的是三峡库区土壤重金属背景值,而此背景值中 Hg 含量远低于一级标准的背景值,因此用此背景值更能反映三峡地区的实际情况,土壤中 Hg 含量仍要引起重视。以单因子污染指数为聚类变量,按欧式距离平方进行聚类,聚类以 SPSS13.0 程序进行分析,系统聚类图见图 2。

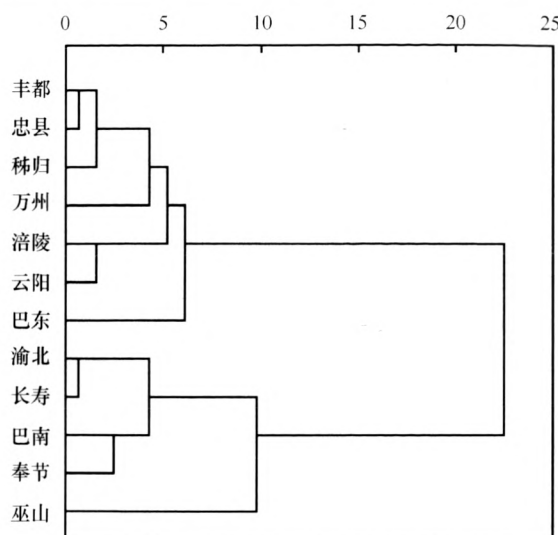


图2 土壤潜在生态危害聚类图

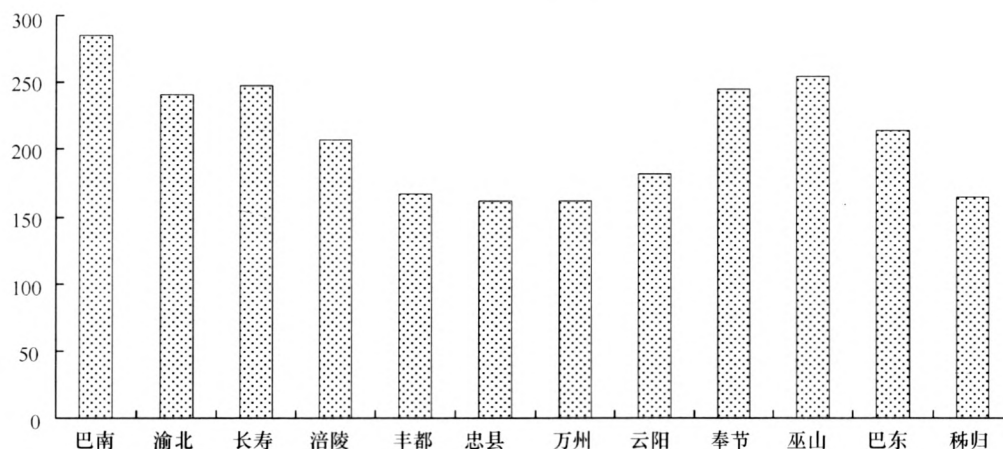


图3 综合潜在生态危害指数分布图

3 结论

1) 从三峡库区消落区12个区县蓄水前145~175 m水位线之间的土壤重金属(Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Hg、As)含量的平均值分析,土壤的主要污染元素为Cd、As、Cu,上游巴南至涪陵段土壤Cd含量达到国家土壤环境质量3级标准,应引起高度重视。土壤重金属Cd、Pb、Cu、As、Zn间存在极显著正相关关系,同时pH也是影响重金属含量的一个重要因子,pH与As、Cr、Cd含量呈极显著正相关,与Hg含量呈显著负相关。

2) Hakanson的潜在生态危害指数表明本研究

拟定临界值取10时,单个重金属的潜在生态危害可以分为2个类型:第一类:渝北、长寿、巴南、奉节、巫山(长江上游和下游区),主要受Hg、Cd、As复合污染;第二类:丰都、忠县、秭归、万州、涪陵、云阳、巴东(长江中游和下游区),主要受Hg、Cd复合污染。

从多种重金属的综合潜在生态危害指数来分析,三峡库区消落区的12个区县均为中等污染,这与以往的研究相比^[14],土壤污染加重,一方面是因为本研究中计算重金属富集系数所选用的参照值是三峡库区土壤重金属的背景值做参照,此背景值低于全国背景值,增加的污染区为相对于三峡库区自然背景的高异常区;另一方面随着经济的发展,沿江两岸大量的工厂排污和生活垃圾,由长江水系带来的污染引起的土壤污染加重。从综合潜在生态危害指数分布来看,上游和下游危害指数高,中部低(见图3),这与土壤中重金属含量分布情况相一致。

选取的三峡库区消落区的12个区县均为中等污染程度,这与我国经济高速发展,工业和生活污染加重有关,同时大坝蓄水后,淹水会使土壤的物理、化学、生物学和矿物学性质发生变化,土壤和库水之间的物质交换更加频繁,从而影响土壤重金属含量变化。随着大坝水位提高,形成高达30 m的水位差,这样受影响的土壤面积增大。因此三峡消落区土壤的治理和保护以及控制上游的点源污染显得越来越迫切。

3) 三峡库区消落区土壤重金属分布呈上游高,中游低而下游高的特点。根据土壤单个重金属潜在生态危害指数,把这12个区县分为两个污染类型:第一类为渝北、长寿、巴南、奉节、巫山,主要受

Hg、Cd、As 复合污染,第二类为丰都、忠县、秭归、万州、涪陵、云阳、巴东,主要受 Hg、Cd 复合污染。

参 考 文 献

- [1] 张虹. 三峡库区消落带土地资源特征分析. 水土保持通报, 2008, 28(1): 46—49
- [2] 唐将, 王世杰, 付绍红, 等. 三峡库区土壤环境质量评价. 土壤学报, 2008, 45(4): 601—607
- [3] 李其林, 黄昀, 刘光德, 等. 三峡库区主要土壤类型重金属含量及特征. 土壤学报, 2004, 41(2): 301—304
- [4] 黎莉莉, 张晨, 刘景红, 等. 三峡库区消落区土壤重金属污染调查与评价. 水土保持学报, 2005, 19(4): 127—130
- [5] 许书军, 魏世强, 谢德体. 三峡库区耕地重金属分布特征初步研究. 水土保持学报, 2003, 17(4): 64—66
- [6] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业出版社, 1999: 474—490
- [7] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准 (GB15618-1995). 北京: 中国环境科学出版社, 1995
- [8] Yin Y J, Allen H E, Huang C P, et al. Adsorption of mercury (II) by soil: Effects of pH, chloride, and organic matter. Journal of Environmental Quality, 1996, 25: 837—844
- [9] 陈涛, 吴燕玉, 张学询, 等. 张士灌区镉土改良和水稻镉污染防治研究. 环境科学, 1980, 1(5): 7—11
- [10] 戎秋涛. 环境地球化学. 北京: 地质出版社, 1990. 213
- [11] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach. Water Research, 1980, 14(8): 975—1 001
- [12] 唐将, 钟远平, 王力. 三峡库区土壤重金属背景值研究. 中国生态农业学报, 2008, 16(4): 848—852
- [13] 徐燕, 李淑芹, 郭书海, 等. 土壤重金属污染评价方法的比较. 安徽农业科学, 2008, 36(11): 4 615—4 617
- [14] 黎莉莉, 张晨, 刘景红, 等. 三峡库区消落区土壤重金属潜在生态危害评价. 西南农业大学学报, 2005, 27(4): 471—473