郭朝晖, 涂卫佳, 彭 驰,等. 典型铅锌矿区河流沿岸农田土壤重金属分布特征及潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10):2029-2038.

GUO Zhao-hui, TU Wei-jia, PENG Chi, et al. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in paddy soil along both sides of river from typical lead/zinc mine area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(10):2029–2038.

典型铅锌矿区河流沿岸农田土壤重金属 分布特征及潜在生态风险评价

郭朝晖,涂卫佳,彭 驰,黄 博,肖细元,薛清华

(中南大学冶金与环境学院,长沙 410083)

摘 要:以原桃林铅锌矿区下游新墙河为例,依据河水灌溉特征,开展了河流沿岸农田土壤中重金属污染调查研究。应用内梅罗综 合污染指数、地积累指数分析了农田土壤中重金属的污染与分布特征,利用相关性分析和聚类分析研究了重金属的主要来源,利用 Hakanson 潜在生态风险指数评估了重金属的潜在生态风险。研究结果表明,新墙河沿岸农田土壤中存在以 Cd 为主,As、Cu、Ni、Pb、 Zn 共存的多种重金属污染,主要集中在距离原桃林铅锌矿 3 km 范围内,呈现明显的点源污染分布特征。沿水流方向,农田土壤中 重金属污染程度总体呈现下降趋势。距离矿区 3 km 范围内农田土壤中 As、Cu 和 Pb,3~15 km 范围内 Cd、Ni 和 Zn 含量仍处于《土 壤环境质量标准(GB 15618—1995)》二级标准临界值水平;15~30 km 范围内 As、Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量基本在二级标准临界值以 下;而在距离矿区 30~50 km 范围内河流沿岸农田土壤中只存在轻微的 Cd 污染。新墙河沿岸 50%以上的农田土壤样品中 Cd 的生 态风险系数达中等及以上;沿水流方向,距离矿区约 6 km 范围内灌溉水覆盖区的农田土壤中重金属潜在生态风险较高,需要优先 防控。

关键词:铅锌矿区;新墙河;农田土壤;镉;空间分布;潜在生态风险评价 中图分类号:X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)10-2029-10 doi:10.11654/jaes.2017-0386

Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in paddy soil along both sides of river from typical lead/zinc mine area

GUO Zhao-hui, TU Wei-jia, PENG Chi, HUANG Bo, XIAO Xi-yuan, XUE Qing-hua

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Through a field investigation, the pollution of heavy metals in paddy soil from irrigation along both sides of Xinqiang River, which was downstream of an abandoned Taolin Pb–Zn mine, was studied. The pollution and distribution characteristics of heavy metals in paddy soil were evaluated using both the Nemero comprehensive index and a geo–accumulation index. The source of heavy metals was analyzed by relative analysis and hierarchical cluster analysis, and the potential ecological risk of heavy metals was assessed by a Hakanson potential ecological risk index. The results showed that the pollution of paddy soil mainly existed in Cd associated with multi–elements of As, Cu, Ni, Pb, and Zn together. The pollution of heavy metals distributed mainly within 3 km from the abandoned mine, and the point source pollution characteristics, are significant. Generally, the trends of heavy metal concentrations in paddy soil decreased following the flow direction of Xinqiang River. The spatial distribution characteristics of As, Cu, and Pb in paddy soil within 3 km of the abandoned mine, and that of Cd, Ni, and Zn ranging from 3~15 km of the paddy soil reached the Grade–II Level of the Soil Environmental Quality Standard of China

收稿日期:2017-03-17 录用日期:2017-06-01

作者简介:郭朝晖(1971—),男,湖南宁乡人,主要从事土壤污染控制与修复研究。E-mail:zhguo@csu.edu.cn

基金项目:国家科技支撑计划课题(2015BAD05B02)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2015BAD05B02)

农业环境科学学报 第 36 卷第 10 期

(GB15618—1995). The content of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn ranging from 15~30 km of paddy soil from the abandoned mine were below the Grade–II level. That of Cd in paddy soil ranging from 30~50 km from the abandoned mine, however, was lightly excessed. Cadmium in over 50% of the paddy soils from both sides of the Xinqiang River had moderate or higher potential ecological risk. Along the flow direction of the Xinqiang River, the irrigated paddy soils located within 6 km of the abandoned mine exhibited a relatively high potential ecological risk, suggesting that prior control strategies should be taken.

Keywords: Pb-Zn mine area; Xinqiang River; paddy soil; cadmium; spatial distribution; potential ecological risk assessment

矿产资源采选、冶炼和利用为工业化和城市化快 速发展提供了重要物质基础。然而,金属矿产资源采 选和冶炼过程中引发了较为突出的重金属污染问题, 常常造成周边及流域土壤重金属污染[1-3],地表、地下 水中重金属含量超标件,矿区流域下游农田土壤环境质 量恶化^[5],并通过食物链危害当地居民健康^[6-8]。金属矿 山由于生产过程中矿石开采和转运、尾矿中滤出液的 以及矿山废水^[1,10]等排放被认为是环境中镉等重金属 的一个主要污染源,造成矿区周边及其流域农田土壤 中重金属污染而备受关注。调查研究表明,广东大宝山 矿区周边稻田土壤中 Cu、Zn、Cd、Pb 等污染突出^{II}。湖 南锡矿山周边农田土壤以 Sb 和 As 污染为主,同时存 在 Cd、Hg、Zn、Pb、Cr 等多种重金属污染,主成分分析 和聚类分析结果表明,Cd、Cu、Pb、Zn、Mn 主要来源于 矿的伴生,Cr、As、Hg、Al、Sb 主要来源于选冶活动中 有机物的提取, 而 Ni 主要来源于农业活动^[11]。云南沘 江上游兰坪铅锌矿区农田土壤普遍受到 Zn、Cd、Pb 污染^[12],农田土壤中 Cd 超标严重,其次是 Pb 和 Zn, 污染不仅与金顶铅锌矿资源开发有关,而且与其高背 景值有关[13]。长期不合理矿产资源开发导致了广西大 环江中上游沿岸农田严重的 Cd、Zn、Pb 等重金属污 染闷。由于有色金属矿业活动污染,江西乐安河支流 吉水河沿岸农田土壤中 Cd、Cu 污染突出[15]。上述结果 表明,开展矿区农田土壤重金属污染调查及其潜在生 态风险评估具有重要意义。

湖南是有色金属之乡,农田土壤大部分呈酸性, 土壤中重金属有效态含量较高,潜在生态风险较大。 采用 Nemero 指数综合评价法和潜在生态风险指数评 估结果表明,湖南郴州甘溪河沿岸农田土壤存在以 Cd、Pb、As 为主的多种重金属污染,Cd、Pb 的积累主要 来源矿业活动而 As 可能受施肥和灌溉水影响^[16]。湘江 中下游(衡阳-长沙段)沿岸农田土壤中 Cd 污染严 重,同时存在 Pb、Zn 等多种重金属污染,与有色金属 采选冶活动密切相关^[5]。尽管针对金属采选冶矿区流 域农田土壤重金属污染已开展了不少调查研究,但针 对已退役的有色金属采选矿区下游河道沿岸农田土 壤中重金属污染程度如何,随水流方向农田土壤中重 金属污染范围有多远,河流沿岸农田土壤中主要重金 属污染物的分布特征和潜在生态风险等暂时还缺少 系统的研究报道。因此,本文以原桃林铅锌矿下游新 墙河沿岸农田土壤为例,依据河水灌溉特征,研究沿 河农田土壤中重金属分布特征及其潜在生态风险,为 我国退役的有色金属矿区流域沿河农田土壤重金属 污染防控提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况与样点分布

新墙河位于以山地和丘陵地貌为主的湖南省岳 阳市境内,介于113°5′—113°30′E与29°6′—29°27′N 之间,流经平江、临湘和岳阳县汇入洞庭湖,全长108 km,全流域 2370 km²。其南源于罗霄余脉的幕阜山, 名沙港河:北源于龙窖山,名桃林河;上游河面狭窄, 二水在筻口附近的三港嘴汇合后,河面变宽,但最宽 处不过 100 m。新墙河上游约 35 km 处有原桃林铅锌 矿,因资源枯竭于2003年底闭矿,随后该矿厂区建立 了3家化工厂,由于生产过程中将未经处理的砷污 染废水排入新墙河,造成了2006年的新墙河砷污染 事件[17],化工厂已相继关闭。新墙河流域土地利用主 要为稻田,由第四纪红色砂砾岩发育而成,土壤质地 以壤性偏砂为主,主要沿河分布且采用新墙河河水 灌溉。矿区中重金属可能沿着河道水流方向迁移扩 散,对河流沿岸地表水灌溉农田环境质量造成威胁。 本研究以原铅锌矿区作为历史污染点源,沿新墙河 进行农田土壤取样调查。在距铅锌矿区3km以内, 每间隔 500 m 布置 1 个样点;在距铅锌矿区 3 km 以 外,根据地形地貌特征,每间隔约 5000 m 布置 1 个 样点(图1)。依据灌溉用水影响范围,每个样点分别 在河岸垂直距离 100 m、300 m、600 m 处取样。采样 时间为 2014 年 10 月, 共采集 0~20 cm 的农田土壤 样品 129 个。采样时,梅花形布点法取样,对角法取 混合土样1kg。土壤样品带回实验室后自然风干,研 碎、过筛,后装袋备用。

1.2 分析与测试

土壤基本理化性质参照鲁如坤的方法[18]进行:土 壤 pH 值(水土比 2.5:1)采用 Mettler Toledo 420 pH 计 测定。采用 HNO₃-HF-HClO₄ 消解土壤样品,消解液 中Cd含量采用石墨炉-原子吸收分光光度计(Z-2000, HITACHI) 测定, Cu、Ni、Pb 和 Zn 等含量采用电 感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Varian 710-ES)测定,土壤中As含量采用王水水浴消解-原子荧 光法(AFS-920)测定。分析过程中加入土壤标准物质 (GBW08303)进行质量控制,标准样中重金属回收率 均保持在 90%~110% 范围内。

1.3 统计分析

所有测试数据分析采用 Microsoft Office Excel 2010 和 SPSS 16.0 统计软件进行处理; 单因素方差 (One-way ANOVA)选取未假定方差齐性的 Games-Howell 方法进行差异显著性检验。土壤中各重金属含 量数据进行对数化处理后采用 Pearson 相关系数法 分析相关性;聚类分析采用Z分数标准化后的数据进 行分析:研究区农田土壤样点分布图、相应取样点农 田土壤中重金属含量分布图和综合生态风险指数分 布图使用 AreGIS 10.2 绘制, 重金属含量分布图中图 例统一按最小值、50%、75%、90%的分位值和最大值

作为分级标准[19-20]:采样点沿河道距离铅锌矿区的距 离使用 ArcGIS 进行测量,综合生态风险指数(RI)变 化趋势图采用 Excel 2010 进行制图。

1.4 评价方法

1.4.1 地积累指数评价法

地积累指数法被广泛应用于评价重金属污染程 度。计算公式[21]如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_i}{kB_i} \right) \tag{1}$$

式中: C_i 为土壤样品中元素 i含量的实测值: B_i 为 i元 素土壤背景值,以岳阳市土壤背景值^[22]作为参考;k为 经验系数,取 k=1.5^[21]。

Muller 将土壤中重金属地积累指数 Ion 污染程度 划分为7级:0以下为无污染,0~1.0为轻微污染,1.0~ 2.0 为轻度污染, 2.0~3.0 为中度污染, 3.0~4.0 为中重度 污染,4.0~5.0 重度污染,5.0 以上时为超重度污染四。 1.4.2 内梅罗综合污染指数评价法

以《土壤环境质量标准(GB 15618—1995)》二级 标准为依据,采用内梅罗综合污染指数法评价新墙河 沿岸农田土壤中重金属污染程度^[5]。计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{B_i} \tag{2}$$



图1 新墙河沿岸采样点分布图 Figure 1 Sampling sites in the both sides of Xinqiang River

$$P = \sqrt{\frac{P_{i\max}^{2} + (\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} P_{i})^{2}}{2}}$$
(3)

式中:*C_i*为土壤样品中元素*i*含量的实测值;*B_i*为元 素*i*的《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中二 级标准的临界值;*P_i*为重金属*i*的单因子污染指数; *P_{imax}*为重金属*i*的单因子污染指数最大值。

*P*_i在1以下为无污染、1.0~2.0为轻微污染、2.0~ 3.0为轻度污染、3.0~5.0为中度污染、5.0以上为重度 污染;*P*_{综合}在1.0以下、1.0~2.0、2.0~3.0、3.0以上分别 为未污染、轻度、中度、重度污染^[5]。

1.4.3 潜在生态风险指数评价法

Hakanson 潜在生态风险指数法是用于土壤或沉积物中重金属污染程度及其潜在生态风险评价的一种方法^[23]。该方法综合反映重金属对生态环境影响的潜力,适合大区域范围沉积物和土壤评价比较。计算公式如下^[23]:

$$C_f^i = \frac{C_s^i}{C_n^i} \tag{4}$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \tag{5}$$

$$RI = \sum_{i=1}^{n} E_{r}^{i} \tag{6}$$

式中:C_i为重金属的富集系数;C_i为重金属 *i* 含量的实 测值;C_i为计算所需的参比值,采用岳阳市土壤重金 属背景值^[23];E_i为土壤第 *i* 种重金属元素的潜在生态 风险系数;T_i为重金属 *i* 的毒性响应系数,其中 Cd 毒 性响应系数为 30,As 为 10,Pb、Cu 和 Ni 为 5,Zn 为 1;*RI* 为土壤中多种重金属的综合生态风险指数。

当*T*[†]<40,*RI*<150时为轻微风险;40≤*T*[†]<80, 150≤*RI*<300为中等风险;80≤*T*[†]<160,300≤*RI*<600 为强风险;160≤*T*[†]<320,600≤*RI*<1200为极强风险。

2 结果与分析

2.1 农田土壤中重金属含量及其污染特征

从表1可知,新墙河沿岸农田土壤平均 pH 值为 5.41,农田土壤主要为酸性。农田土壤中 Cd、Pb、Zn 和 As 含量算术平均值分别为岳阳市土壤背景值^[22]的 2.83、2.25、1.49、1.17倍, 而Cu和Ni含量算术平均值 低于背景值。重金属含量的百分位值结果显示,农田 土壤中 Pb 的 25%分位值高于岳阳市土壤背景值, As、Cd和Zn的50%分位值高于岳阳市土壤背景值, 而 Cu 和 Ni 的 90%分位值低于岳阳市土壤背景值, 可见农田土壤中 Pb、As、Cd 和 Zn 含量受人类活动影 响大。农田土壤中 Cu 和 Ni 含量平均值以及90%分位 值都比岳阳市土壤背景值低,表明该区域土壤母质中 Cu和Ni含量比岳阳市平均水平低很多。地积累指数 法分析结果显示,农田土壤中 Pb 地积累指数算术平 均值达轻微污染水平(0<Igeo<1),而As、Cd、Cu、Ni和 Zn 算术平均值均为无污染水平(Igeo<0);农田土壤中 Pb、Cd和Zn地积累指数最大值分别达重度(4<I end 5)、中重度(3<Igeo<4)和中度污染(2<Igeo<3),而As、Cu 和 Ni 最大值均为轻微污染(0<I_m<1)。对照《土壤环境 质量标准》(GB15618—1995)二级标准,农田土壤样 品中 Cd 含量超标率高达 54.3%, Zn 和 Ni 含量超标 率分别为 17.8%和 10.1%, 而 As、Cu 和 Pb 含量超标 率仅分别为 3.88%、3.88%和 3.10%。上述结果表明, 新墙河沿岸农田土壤存在以 Cd 为主的多种重金属 污染。

2.2 农田土壤中重金属分布特征

新墙河沿岸农田土壤中重金属随水流方向呈现 出较大的分布差异(表 2)。在新墙河南发源地、距离 铅锌矿区以南约 30 km 处,由于远离污染源,农田土

表 1 研究区	农田土壤重金属含量	t(mg•kg ⁻¹),p	H 值及地积累指数
---------	-----------	---------------------------	-----------

Table 1 Heavy metals content(mg·kg⁻¹), pH value and index of geoaccumulation for paddy soil in the study area

北右	样本数	范围	算术 平均值 标准差	左 海羊 -	百分位值			地积累指数 (I_{geo})		岳阳市土壤背	一研仁学。	切仁玄 b/0/	
1日4小				你他左 -	25^{th}	50^{th}	75^{th}	90^{th}	算术平均值	最大值	景值四		旭小平 770
$_{\rm pH}$	129	4.20~7.60	5.41	0.62	4.93	5.29	5.68	6.40	—	_	_	—	_
As	129	1.81~32.7	15.7	6.60	11.3	14.7	19.6	25.3	-0.51	0.70	13.4	30(水田)	3.88
Cd	129	0.01~5.50	0.65	0.77	0.15	0.40	0.99	1.52	-0.05	3.99	0.23	0.3	54.3
Cu	129	0.98~126	25.1	15.4	16.2	22.8	30.1	41.4	-1.71	0.88	45.9	50	3.88
Ni	129	1.75~79.2	24.5	12.1	16.6	22.9	32.3	40.6	-1.58	0.33	41.9	40	10.1
Pb	129	8.52~904	62.5	90.5	32.3	41.3	52.2	115	0.13	4.44	27.8	250	3.10
Zn	129	0.64~956	149	146	63.6	110	180	347	-0.58	2.67	99.9	200	17.8

注:a为《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)二级标准(pH<6.5);b为农田土壤中重金属超过《土壤环境质量标准》二级标准所占的比例。

壤中 As、Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量算术平均值仅分别 为 6.56、0.08、19.4、12.4、39.4、81.4 mg·kg⁻¹;所有单因 子污染指数算术平均值均为无污染水平($P_i \leq 1$),内 梅罗综合污染指数均为未污染水平($P_{\&ch} < 1$)。

在新墙河北发源地、距离铅锌矿区以北7km处, 农田土壤中As、Cd、Cu、Ni、Pb和Zn含量算术平均值 分别为20.1、0.74、34.3、39.3、47.4、142 mg·kg⁻¹。该区 域 Cd 的单因子污染指数算术平均值达轻度污染(2< P_i≤3),其他重金属为无污染(P_i≤1);内梅罗综合污 染指数算术平均值为 2.02,达中度污染(2<P_{综合}<3), 而最大值达重度污染(P_{综合}>3)。尽管该区域几乎未受 铅锌矿区污染影响,但现场调研表明,一些零散分布 的小型化工厂,可能导致农田土壤重金属污染,从而 与新墙河南发源地结果存在较大差异。

表 2	新塘河沿岸农田土壤重全屋全量及污染程度分布变化特征
- n -	湖省为省产农苗工农主业局百重次为未住及为市支化岗位

Table 2 Distribution characteristics of heavy metals content and pollution degree in paddy soil along the Xinqiang River

公共口中	1-X-1	+12.4	重金属含量/mg·kg ⁻¹			单因子污染	指数 (P_i)	内梅罗综合污染指数(P _{\$\$6})	
米柱区域	杆平奴	指怀	含量范围	算术平均值	标准差	算术平均值	最大值	算术平均值	最大值
新墙河南发源地	18	As	4.02~11.2	6.56	1.80	0.22	0.37	0.37	0.52
		Cd	0.01~0.15	0.08	0.03	0.26	0.50		
		Cu	8.72~41.0	19.4	7.99	0.36	0.55		
		Ni	5.90~21.5	12.4	5.10	0.31	0.54		
		Pb	28.8~45.7	39.4	4.98	0.16	0.18		
		Zn	40.1~161.5	81.4	30.6	0.40	0.65		
新墙河北发源地	5	As	18.4~29.3	20.1	1.93	0.67	0.77	2.02	3.70
		Cd	0.01~1.52	0.74	0.60	2.47	5.07		
		Cu	28.1~44.8	34.3	7.20	0.69	0.90		
		Ni	32.3~47.6	39.3	5.84	0.98	1.19		
		Pb	27.6~109	47.4	34.8	0.19	0.44		
		Zn	86.5~234	142	57.8	0.71	1.17		
0~3 km	44	As	1.81~32.7	20.7	5.95	0.71	1.09	2.91	13.3
		Cd	0.04~5.50	1.19	1.00	3.95	18.3		
		Cu	3.36~126	33.6	20.3	0.65	2.53		
		Ni	3.68~79.2	30.7	13.6	0.76	1.98		
		Pb	12.4~904	103	144	0.41	3.62		
		Zn	12.6~956	250	194	1.22	4.78		
3~15 km	22	As	9.14~29.2	14.6	4.30	0.50	0.97	1.70	4.92
		Cd	0.01~2.01	0.64	0.54	2.13	6.71		
		Cu	0.98~49.1	25.0	10.4	0.45	0.88		
		Ni	13.3~46.4	27.2	8.22	0.66	1.04		
		Pb	22.3~208	53.0	37.8	0.20	0.69		
		Zn	54.2~493	151	93.8	0.72	1.97		
15~30 km	16	As	9.48~28.8	14.8	5.12	0.50	0.96	0.64	1.34
		Cd	0.04~0.54	0.20	0.12	0.68	1.81		
		Cu	1.95~23.6	13.3	6.53	0.26	0.47		
		Ni	1.75~32.9	16.3	8.94	0.40	0.82		
		Pb	14.0~66.8	36.9	16.0	0.14	0.24		
		Zn	0.64~182	70.3	55.8	0.34	0.91		
30~50 km	24	As	9.99~22.0	13.7	3.09	0.48	0.81	0.94	2.20
		Cd	0.10~0.90	0.36	0.21	1.18	3.00		
		Cu	7.74~31.6	19.9	7.13	0.37	0.63		
		Ni	10.6~34.3	22.0	6.05	0.53	0.86		
		Pb	8.52~48.1	34.4	8.54	0.13	0.19		
		Zn	16.5~132	64.3	39.8	0.31	0.66		

在铅锌矿下游3km半径区域内农田土壤重金属 污染水平较高。与新墙河南发源地相比,As、Cd、Cu、 Ni、Pb 和 Zn 含量算术平均值升高明显,其中 As、Cd、 Cu、Ni 和 Zn 差异达显著水平(P<0.01); 与河道上游 新墙河北发源地相比,As、Cd、Pb和Zn含量算术平均 值有所升高, 而 Cu 和 Ni 含量算术平均值有所降低, 但变化均不显著。这是因为 Cd、Pb 和 Zn 受历史铅锌 矿冶活动和化工生产活动影响,导致含量升高,而 Ni 和 Cu 污染可能受到河道上游区域(新墙河北发源 地)小型化工厂影响更重。Cd和Zn的单因子污染指 数算术平均值分别达中度(3<P_i≤5)和轻微污染(1< $P_i \leq 2$), 而 As, Cu, Ni 和 Pb 为无污染($P_i \leq 1$), 但它们 的单因子污染指数最大值均大于1,表明该区域部分 点位土壤中也存在 As、Cu、Ni 和 Pb 污染;内梅罗综 合污染指数较新墙河北发源地和南发源地区域上升 明显,算术平均值达中度污染(2<P \$64<3)。上述结果 说明,曾经的铅锌矿采选活动导致该区域 Cd、Pb 和 Zn 污染,之后的化工生产活动加重该区域 Cd、Pb 和 Zn 污染并导致 As 含量升高。

在沿河道距离铅锌矿区 3~15 km 范围,农田土壤 受矿区活动影响开始减小。与上游河道相比所有重金 属含量下降,其中 As 含量算术平均值下降显著(P< 0.01),推测 As 随河流灌溉水体传输的距离较短,迁 移距离在 3~15 km 范围。该区域 Cd 的单因子污染指 数算术平均值达轻度污染(2<P_i≤3),As、Cu、Ni、Pb 和 Zn 为无污染(P_i≤1),但 Ni 和 Zn 单因子污染指数 最大值仍大于 1,表明少量土壤样品存在 Ni 和 Zn 污 染;内梅罗综合污染指数算术平均值为 1.70,达轻度 污染(1<P_{综合}<2),较上游河道(铅锌矿下游 3 km 半径 区域内)下降明显。上述结果说明农田重金属污染程 度较上游河道有所下降,但仍受上游矿区和化工厂影 响,存有 Cd、Ni 和 Zn 污染。

在沿河道距离铅锌矿区 15~30 km 范围,与上游 河道相比重金属含量进一步下降,其中 Cd、Cu、Zn 和 Ni 含量算术平均值下降显著(P<0.05),可推测 Cd、 Cu、Zn 和 Ni 随河流灌溉水体传输的距离在 15~30 km 范围。As、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的单因子污染指数最大 值均为无污染(Pi≤1),仅有一例农田土壤样品 Cd 单 因子污染指数大于 1;内梅罗综合污染指数算术平均 值仅为 0.64,为未污染水平(P_{综合}<1),而最大值也仅 达轻度污染(1<P_{综合}<2)。该区域距铅锌矿区较远,点 源对该区域农田土壤中重金属含量的影响已经很低, 重金属整体呈现出无污染水平。

农业环境科学学报 第 36 卷第 10 期

在新墙河流域两支流游港河和沙港河交汇下游 区域、沿河道距离铅锌矿区 30~50 km 范围,重金属 Cd、Cu和Ni含量算术平均值较上游河道(距铅锌矿 区 15~30 km 范围)有所回升,但上升幅度均不显著。 Cd 的单因子污染指数算术平均值达轻微污染(1<P_i≤ 2),最大值达中度污染(2<P_i≤3),而其他重金属的单 因子污染指数最大值均为无污染(P_i≤1);内梅罗综 合污染指数算术平均值为 0.94,为未污染(P_{综合}<1), 但最大值达中度污染(2<P_{综合}<3)。该区域农田土壤存 在轻微的Cd 污染,Cd、Cu和Ni含量较上游河道区域 上升的原因可能是由于邻近岳阳县城,化工生产和城 镇活动变强,且该河段水域范围明显增大,水流趋于 平缓,水中悬浮物及其底泥中污染物可能有更多的机 会随灌溉水进入农田土壤中。

图 2 为新墙河沿岸农田土壤中重金属含量分布 图。可以看出,农田土壤中 As、Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含 量分布均呈现出明显的点源分布特征,进一步表明新 墙河沿岸农田土壤重金属污染与该地区曾经的铅锌 矿活动及化工生产活动密切相关。随与铅锌矿区距离 增加,各重金属污染程度基本呈梯级递减。结合表 2 可知,在距离铅锌矿区 3 km 范围内,农田土壤中 As、 Cu 和 Pb 含量就达《土壤环境质量标准》(GB15618— 1995)二级标准临界值,在距铅锌矿区 3~15 km 范围 农田土壤中 Cd、Ni 和 Zn 含量仍处于《土壤环境质量 标准》(GB15618—1995)二级标准临界值水平。

2.3 农田土壤中重金属来源分析

农田土壤样品中重金属元素之间的相关性分析 结果(表 3)显示,As、Cd、Cu、Ni、Pb和Zn之间的相关 性均达显著水平(P<0.01),表明农田土壤中As、Cd、 Cu、Ni、Pb和 Zn 具有相同的来源,与该地区曾经的铅 锌矿采选活动及化工生产活动相应。聚类分析(图3) 结果显示,农田土壤中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 可以划为一 大类,其中 Pb 和 Zn 又可分为一小类。结合表 2 和图 2,可知 Pb 和 Zn 污染集中在废弃铅锌矿区附近,农田 土壤中 Pb 和 Zn 可能与曾经的铅锌矿采选活动密切 相关;Cu污染集中在新墙河上游,农田土壤中Cu可 能既来源于曾经的铅锌矿采选活动,也与上游区域化 工生产活动相关;而在新墙河北发源地、沿河道距离 铅锌矿区 0~15 km 范围及在新墙河下游邻近岳阳县 城区域都存在 Cd 污染, Cd 的来源可能与曾经的铅锌 矿采选活动、城镇工业活动及新墙河上、下游周边零 散小型化工厂的生产活动都相关。农田土壤中 As 和 Ni可以划为另一类,As和Ni的污染程度均较轻,且



Figure 2 Distribution map of heavy metals in paddy soil from the both sides of Xinqiang River

表 3 新墙河沿岸农田土壤重金属元素之间的相关性
Table 3 Relationship between the content of heavy metals in paddy
soil from the both sides of Xinqiang River

_								
	元素	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	
	As	1.000						
	Cd	0.541**	1.000					
	Cu	0.365**	0.362**	1.000				
	Ni	0.436**	0.428**	0.653**	1.000			
	Pb	0.341**	0.462**	0.522**	0.304**	1.000		
	Zn	0.291**	0.409**	0.728**	0.622**	0.621**	1.000	

注:** 代表在 0.01 水平(双侧)显著相关。





Figure 3 Herarchical cluster analysis of heavy metals content in paddy soil from the both sides of Xinqiang River

轻污染区集中在新墙河上游,可能与新墙河上游区域 的化工生产活动有关。

2.4 农田土壤中重金属的潜在生态风险评价

农田土壤中 As、Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的潜在生态 风险系数和综合生态风险指数(*RI*)结果如表 4 所示, 算术平均值大小为 Cd>As>Pb>Ni>Cu>Zn。按照单个 重金属生态风险程度划分,仅 Cd 的潜在生态风险系 数算术平均值达中等风险。农田土壤中 Cd 的潜在生

表 4 新墙河沿岸两侧农田土壤中重金属的潜在生态风险指数

Table 4 The potential ecological risk index of heavy metals in

paddy soil along the both sides of Xingiang River

北右	算术	标准差 最小值			具上店			
1百个小	平均值			25^{th}	50^{th}	75 th	90 th	「取人阻
As	11.7	4.86	1.35	8.41	11.0	14.6	18.8	24.4
Cd	84.2	100	1.62	19.5	51.6	129	198	717
Cu	2.74	1.67	0.11	1.77	2.48	3.29	4.51	13.8
Ni	2.92	1.45	0.21	1.99	2.74	3.86	4.85	9.45
Pb	11.3	16.3	1.54	5.80	7.44	9.41	20.7	163
Zn	1.49	1.46	0.01	0.64	1.10	1.81	3.48	9.57
RI	114	116	16.1	38.2	72.0	157	245	799.8

农业环境科学学报 第 36 卷第 10 期

态风险系数 90%分位值为 198, 达极强风险;75%分 位值为 129,达强风险;50%分位值为 51.6,达中等风 险;25%分位值为 19.5,为轻微风险。可见,超过 50% 的农田土壤样品中 Cd 的生态风险达中等及以上,Cd 的潜在风险大。而农田土壤中 As、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的 潜在生态风险系数 90%分位值均仅为轻微风险,生态 风险较小。上述结果表明,农田土壤中 Cd 的潜在生 态风险较高,需要优先控制。

从表4可进一步看出,新墙河沿岸农田土壤中重 金属综合生态风险指数(*RI*)算术平均值为114,仅达 轻微风险(*RI*<150),其中:*RI*90%分位值为245,达中 等风险;75%分位值为157,也达中等风险;50%分位 值为72.0,为轻微风险。可见,新墙河沿岸农田土壤中 超过25%的农田土壤样品综合生态风险程度达中等 及以上,而从图4可知,这些土壤样品都位于新墙河 上游且主要集中在废弃铅锌矿区附近。



图 4 新墙河沿岸农田土壤中重金属综合生态风险指数分布图 Figure 4 Integrated ecological risk index map for heavy metals in paddy soil from the both sides of Xinqiang River

图 5 为以原铅锌矿区为原点,随河道距离的 RI 变化趋势图(仅考虑铅锌矿区下游采样点)。在距原铅 锌矿区 0~30 km 时, RI 呈下降趋势;在距原铅锌矿区 3 km 以内、3~15 km 和 15~30 km 范围内, RI 分别达 中等、中等到轻微和轻微风险;在距原铅锌矿区30~50 km 范围内, RI 呈上升趋势, 仅为轻微风险。这种变化 趋势可能是在因为距原铅锌矿区 0~30 km 时, 铅锌矿 冶活动和化工生产活动的影响随着迁移距离增加而 减小, 故综合生态风险随之减小; 而在距原铅锌矿区



Figure 5 RI variation trend of heavy metals in paddy soil with the different distance from the abandoned lead/zinc mine along the flow direction of the river

30~50 km 范围,由于邻近岳阳县城,零散分布了一些 小型化工厂,加之该区域河段水流变缓,下游水中悬 浮物及底泥中污染物可能有更多的机会随灌溉水进 入农田土壤中,综合生态风险呈回升趋势;在距铅锌 矿区约6km时,综合生态风险指数达到轻微风险和 中等风险的临界值(RI=150)。因此,沿水流方向,在沿 河道距离原铅锌矿区约6km的范围内,新墙河沿岸 农田土壤存在较高的重金属潜在生态风险,应优先防 控此区域农田土壤重金属污染,并有针对性地采取土 壤重金属污染修复措施。

结论 3

新墙河沿岸农田土壤存在以 Cd 为主的多种重 金属污染,农田土壤中 As、Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 均呈 现出明显的点源分布特征。在沿河道距离原桃林铅锌 矿3km半径区域内农田土壤重金属内梅罗综合污染 指数算术平均值为 2.91, 达中度污染; 3~15 km 区域 内,内梅罗综合污染指数算术平均值处于轻度污染, 农田土壤受矿区活动影响开始减小;15~30 km 区域 内,内梅罗综合污染指数算术平均值处于未污染水 平;30~50 km 区域内,内梅罗综合污染指数算术平均 值处于未污染水平,但农田土壤中存在轻微 Cd 污 染,Cd含量范围为 0.10~0.90 mg·kg⁻¹。潜在生态风险 评价结果表明,沿水流方向,新墙河沿岸尤其是距离 原铅锌矿区约6km的灌溉水影响范围内农田土壤中 重金属潜在生态风险较高,需要优先防控。

参考文献:

[1] Zhou J M, Dang Z, Cai M F, et al. Soil heavy metal pollution around the

Dabaoshan mine, Guangdong Province, China[J]. Pedosphere, 2007, 17 (5):588-594.

- [2] Guo Z H, Song J, Xiao X Y, et al. Spatial distribution and environmental characterization of sediment-associated metals from middle-downstream of Xiangjiang River, Southern China[J]. Journal of Central South University Technology, 2010, 17(1):68-78.
- [3] Tang J W, Liao Y P, Chai L Y, et al. Characterization of arsenic seriouscontaminated soils from Shimen realgar mine area, the Asian largest realgar deposit in China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(5): 1519-1528.
- [4] Wang Z X, Chai L Y, Wang Y Y, et al. Potential health risk of arsenic and cadmium in groundwater near Xiangjiang River, China: A case study for risk assessment and management of toxic substances[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 175(1-4):167-173.
- [5] 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. GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, CHEN Tong-bin, et al. Heavy metal pollution of soils and vegetables from midstream and downstream of Xiangjiang River[J]. Acta Geographica Sinica, 2008, 63(1): 3-11.
- [6] Zhai L M, Liao X Y, Chen T B, et al. Regional assessment of cadmium pollution in agricultural lands and the potential health risk related to intensive mining activities: A case study in Chenzhou City, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(6):696-703.
- [7] Kwon J C, Nejad Z D, Jung M C. Arsenic and heavy metals in paddy soil and polished rice contaminated by mining activities in Korea[J]. Catena, 2017, 148(1):92-100.
- [8] Wang Y R, Wang R M, Fan L Y, et al. Assessment of multiple exposure to chemical elements and health risks among residents near Huodehong lead-zinc mining area in Yunnan, Southwest China[J]. Chemosphere, 2017, 174:613-627.
- [9] Wu Q H, Leung J Y S, Pérez A L, et al. Contamination and vertical distribution of As, Cd, Cr, Cu, Pb, Tl, and Zn in paddy soil irrigated with untreated leachate from tailings retention ponds[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2015, 97(6):710-722.
- [10] Liao J B, Ru X, Xie B B, et al. Multi-phase distribution and comprehensive ecological risk assessment of heavy metal pollutants in a river affected by acid mine drainage[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 141:75-84.
- [11] Wang X Q, He M C, Xie J, et al. Heavy metal pollution of the world largest antimony mine-affected agricultural soils in Hunan Province (China)[J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(5):827-837.
- [12] 周鸿斌, 角媛梅, 史正涛, 等. 云南沘江沿岸农田土壤磁测分析与重 金属污染评价[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4):1586-1591. ZHOU Hong-bin, JUE Yuan-mei, SHI Zheng-tao, et al. Magnetic analysis and assessment on heavy metal contamination in the farmland soil along Bijiang River in Yunnan Province[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(4):1586-1591.
- [13] 赵筱青, 杨红辉, 易 琦. 沘江流域农田土壤重金属污染特征及原 因剖析[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(12): 7569-7573. ZHAO Xiao-qing, YANG Hong-hui, YI Qi. Characteristics and reasons of heavy metal pollution in farmland soils in Bijiang watershed[J].

2038

Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(12):7569–7573.

- [14] 唐 成, 宋同清, 杨钙仁, 等. 大环江两岸农田重金属污染现状及健康风险评价[J]. 农业现代化研究, 2013, 34(5):613–616. TANG Cheng, SONG Tong-qing, YANG Gai-ren, et al. Status and health risk assessment of heavy metal pollution of farmland soil in two sides of Great Huanjiang River[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2013, 34(5):613–616.
- [15] Liu G N, Tao L, Liu X H, et al. Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 132(3):156–163.
- [16] Ma L, Sun J, Yang Z G, et al. Heavy metal contamination of agricultural soils affected by mining activities around the Ganxi River in Chenzhou, Southern China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(2):1–9.
- [17] 王 浪. 新墙河突发砷污染事件应急处理及其思考[J]. 湖南水利水 电, 2008(5):51-53.

WANG Lang. Emergency response and self-examination for the arsenic pollution incident of the Xinqiang River[J]. *Hunan Hydro & Power*, 2008(5):51–53.

[18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 1999:150-194.
LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis methods[M]. Beijing:

China Agricultural Science and Technology Press, 1999:150–194.

- [19] Reimann C. Geochemical mapping: Technique or art?[J]. Geochemistry Exploration Environment Analysis, 2005, 5(4):359–370.
- [20] Bai Y, Wang M, Peng C, et al. Impacts of urbanization on the distribution of heavy metals in soils along the Huangpu River, the drinking water source for Shanghai[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(6):5222–5231.
- [21] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geo Journal, 1969, 2(3):108–118.
- [22] 吕殿青, 欧芙容, 王 宏. 东洞庭湖湖滨带土壤重金属健康风险评价[J]. 农业现代化研究, 2014, 35(5):649-653.
 LÜ Dian-qing, OU Fu-rong, WANG Hong. Health risk assessment of heavy metals in soil from the lakeshore of East Dongting Lake[J]. *Study of Agriculture Modernization*, 2014, 35(5):649-653.
- [23] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8):975– 1001.