

秦淮河表层沉积物毒害微量元素分布特征及污染评价*

尹爱经¹ 高超^{1**} 刘勇华¹ 周慧平²

(1. 南京大学地理与海洋科学学院, 南京, 210093; 2. 环境保护部南京环境科学研究所, 南京, 210042)

摘要 在秦淮河流域采集河流表层沉积物样品, 研究其毒害微量元素含量的空间分布和生态风险. 流域沉积物中毒害微量元素的含量表现出明显的空间分异. Hg、Cd、Pb、Cu 和 Zn 受流域城市化过程的影响最为显著, 其富集主要集中在流域中、下游的老城区、新城区和城乡过渡区. As 的分布除了与城市工业企业的排污有关外, 还可能受农业活动的影响. 毒害微量元素在部分河段沉积物中的积累已经具有较强的潜在生态风险, 污染程度由高到低为 Cd > Hg > Cu > Zn > Pb > As. 污染程度最高的元素为 Cd 和 Hg, 但多数情况下为多元素复合性污染, 少数河段达到重度污染程度. 河流表层沉积物中毒害微量元素的污染特征说明秦淮河流域内可能仍然存在有较强的污染源.

关键词 河流沉积物, 毒害微量元素, 地累积指数, 秦淮河.

毒害微量元素是一类很难消除的累积性污染物, 不能被微生物降解, 并可通过食物链逐级传递富集. 某些毒害微量元素在生物作用下甚至可转化为毒性更强的金属-有机化合物, 对人体和其它生物的潜在威胁极大. 河流沉积物作为水环境的基本组成部分, 它既能为河流中的各种生物提供营养物质, 同时又是这些有毒有害物质的汇^[1-2]. 因为河流沉积物有吸附积累水体中的低浓度毒害微量元素的能力, 其含量比水样更易检测, 并且其富集程度能揭示采样点所控制的汇水区污染源情况, 所以沉积物中毒害微量元素的含量常被用作判别水环境质量的重要指标^[3-5].

近年来, 随着城市扩张和人口剧增, 秦淮河流域受人类活动的影响越来越强烈, 目前关于流域污染特征仅在城区局部河段有过相关研究^[6], 而没有全流域的系统研究.

本研究通过系统采集秦淮河水系表层沉积物样品, 测定其中主要毒害微量元素含量, 揭示其在流域内的分布特征并评价其污染生态效应.

1 实验方法

1.1 样品采集

秦淮河是长江下游南岸的一条重要支流, 流经江苏省溧水、句容两县和南京市. 其上游由溧水河、句容河两大支流组成, 两河在江宁区西北村汇合, 在南京城东南的东水关附近又分成内、外秦淮河两股. 内、外秦淮河在水西门桥外又合为一股, 在南京下关三汊河口处注入长江. 秦淮河全长约 110 km, 流域总面积约 2631 km², 流域主体南京市江宁区的面积为 980 km², 占流域总面积的 40.1%, 溧水占 17.7%, 南京主城区占 8.8%, 镇江市的句容市占 33.4%. 流域内除了南京城区, 还有句容和溧水两座县城, 人口较为密集, 土地利用集约化程度高. 近 30 年来流域内城市化进程十分迅速, 1984 至 2004 年间, 仅江宁区的城镇用地面积就由 18.1 km² 增加到 150.2 km².

2009 年 4 月在秦淮河的干流和支流共采集河流沉积物样品 29 个(图 1), 采样点多布置在干流及支流汇入干流之前的河段. 使用无扰动柱状采样器采集表层 0—5 cm 沉积物, 每个样点经多点采集并混合而成. 样品室温下自然风干, 去除杂物及石块后用木锤和木杵碾细, 全部过 200 目尼龙筛储存备用.

1.2 样品分析

样品加等体积的盐酸、硝酸、高氯酸混合酸. 微波消解后 As、Hg 含量采用原子荧光光谱法测定, 镉

2011 年 1 月 6 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(4073063, 40771186); 江苏省自然科学基金项目(BK2008277)资助.

** 通讯联系人, E-mail: chgao@nju.edu.cn

采用石墨炉原子吸收方法测定. Pb、Cu、Zn 等其它常量和微量元素含量是在样品进行粉末压片后,用 X 射线荧光光谱法测定. 分析过程加入国家一级标准物质 GBW (GSD02—06) 进行质量控制,各元素回收率在 95%—106% 之间. 抽取 6 个样品进行重复性测试, Cu、Zn、Pb、As 及 Hg 的相对偏差在 -8.2%—8.0% 之间, Cd 的相对偏差在 -2.9%—12.2% 之间, 满足质量控制要求. 其它理化指标的测定均采用相关标准方法.

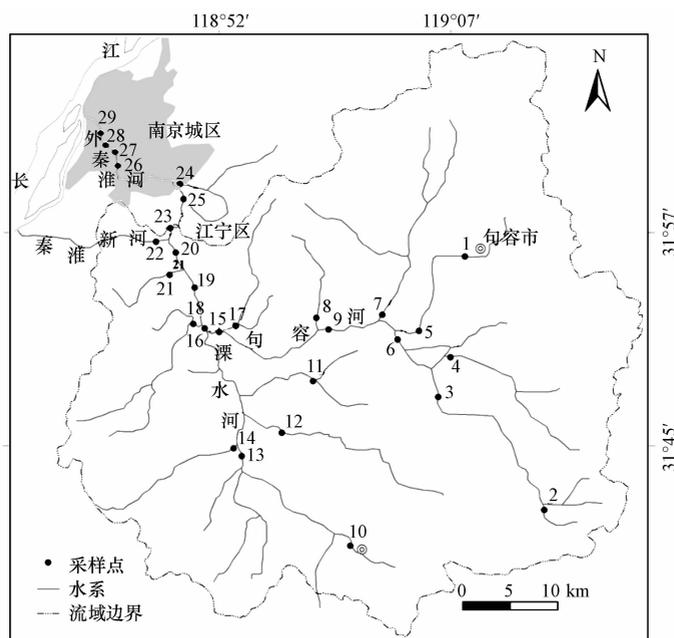


图 1 采样点位示意图

Fig. 1 Location of sampling stations

1.3 地累积指数法

采用地累积指数法 (Index of Geo-accumulation) 评价沉积物毒害微量元素积累的生态效应. 该方法由德国科学家 Müller 于 1969 年提出^[7], 之后被广泛应于沉积物中毒害微量元素污染程度的定量评价^[8-11]. 其计算式为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2(C_n/kB_n)$$

其中, C_n 是元素 n 在沉积物样品中的实测含量; B_n 为沉积岩 (即普通页岩) 中该元素的地球化学背景值; k 为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数 (一般取值为 1.5). I_{geo} 为地累积指数. 根据 I_{geo} 值将污染等级分为 7 级^[8], 对应污染程度为无污染至严重污染 (表 1).

表 1 地累积指数分级表

Table 1 Classification of I_{geo}

I_{geo}	$I_{\text{geo}} < 0$	$0 < I_{\text{geo}} < 1$	$1 < I_{\text{geo}} < 2$	$2 < I_{\text{geo}} < 3$	$3 < I_{\text{geo}} < 4$	$4 < I_{\text{geo}} < 5$	$5 < I_{\text{geo}} < 6$
级数	I	II	III	IV	V	VI	VII
污染程度	无	轻度	偏中度	中度	偏重度	重度	严重

2 结果与讨论

2.1 沉积物中毒害微量元素含量分布特征

秦淮河流域河流沉积物样品中主要毒害微量元素含量见表 2. Hg、Cd、Pb、As、Cu 和 Zn 的平均含量分别为 0.20、0.52、37.1、11.0、53.7 和 136.2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均高于南京市土壤背景值^[12]. 这些元素的最高含量分别是该地区土壤背景值的 8.5、21.5、7.5、2.6、12.2 和 7.5 倍.

表 2 主要毒害微量元素含量基本统计信息

Table 2 Basic statistics of the main trace toxic metals

元素	平均值 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最小值 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最大值 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	标准差	区域土壤背景值* /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Hg	0.20	0.04	1.02	0.25	0.12
Cd	0.52	0.08	4.09	0.83	0.19
Pb	37.1	17.9	187.2	31.3	24.8
As	11.0	3.82	27.7	4.44	10.6
Cu	53.7	21.9	394.4	67.8	32.2
Zn	136.2	48.6	575.4	110.0	76.8

* 数据来源:中国科学院土壤背景值协作组, 1979.

由于毒害微量元素本身性质、所处自然环境及受人类活动影响程度不同,其在流域内的空间分布也具有不同特征(图 2).

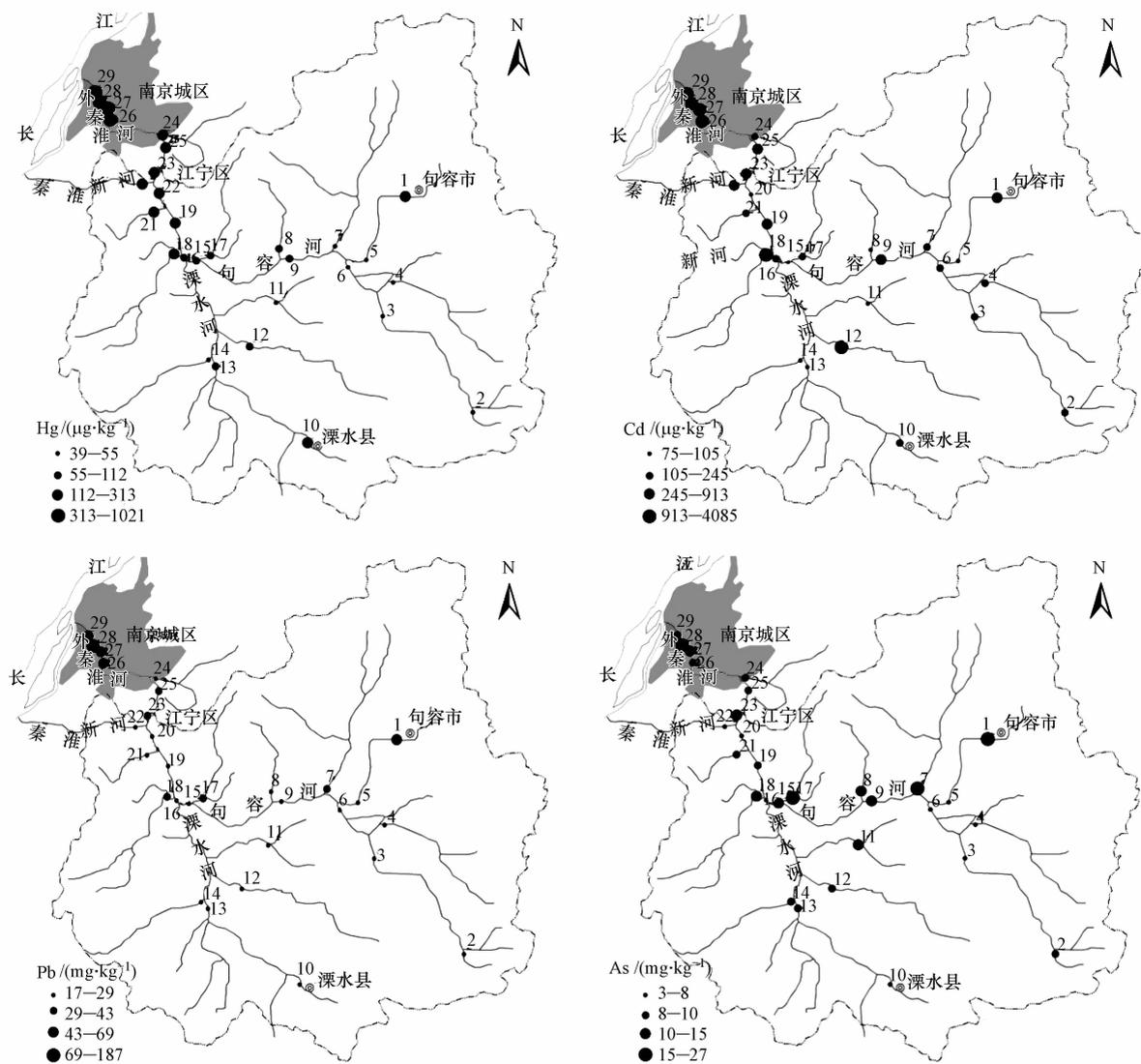


图 2 沉积物样品中 Hg、Cd、Pb、As 的含量分布

Fig. 2 Distributions of Hg, Cd, Pb and As in the samples

Cd 在上、中游支流有个别采样点(12 和 18 号样品)超过 $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其余普遍低于 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.主城区河段沉积物中的 Cd 含量普遍较高,均超过 $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hg 在上游句容河与溧水河沉积物中的含量

普遍较低,多在 $0.04\text{--}0.06\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,仅句容县城和溧水县城下游处的两个采样点略高.从接近江宁区的中游开始,Hg 含量明显升高,至南京主城区段达到最大,其含量达到上游采样点的 10 倍以上. Pb、Cu、Zn 的空间分布和 Hg 相似,在中、上游的大部分采样点其含量接近于区域土壤背景值,在接近城区的支流和干流的部分采样点开始升高,而在主城区的河段其含量可达到上游多数采样点的 3—6 倍. As 在主城区河段沉积物中的最高含量为 $16.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,略高于 $11.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的全流域平均值,并没有表现出明显的富集趋势,而在人口密度相对较低而耕地较多的中、上游却出现了不少采样点 As 含量超过土壤背景值的现象.

由于各采样点所控制的汇水区内土壤、地形和土地利用等地表属性特征存在着不同程度的差异,难以主观地划分类别,本文利用 Q 型聚类分析方法对采样点进行分类.聚类分析是多元统计中的一种常用分类方法,在沉积物评价中也有重要作用^[3,13-14].Q 型聚类的实质是根据样本之间的相似程度或亲疏关系把它们逐步分类.本研究中用于分类的变量包括沉积物样品中 Pb、Cd、Hg、As、Cu、Zn、Cl、S、Sn、Se、P、K 和 Ca 等微量和常量元素的含量.为了减少少数异常值对结果产生过大的影响,在进行聚类分析前将所有数据取以 10 为底的对数.

利用 SPSS 统计学软件得到的聚类分析结果如图 3 所示,谱系图的横坐标为距离系数,其大小代表了样本之间的亲疏关系.29 个样品大致可分为 3 类:A 类为 26—29 号 4 个采样点,全部位于秦淮河下游南京主城区段,受城市排污的影响最大.B 类由 1、12、18、19、22、23 和 25 号采样点组成,其中 1 号采样点位于句容河上游出句容县城处,12 号点位于溧水河的支流河段,其余 5 个采样点均位于秦淮河干流秣陵镇至七桥瓮段,主要为新城区、城乡交错区和县城所在地.C 类则包括其余采样点,主要位于支流和干流的中、上游河段,所控制汇水区人口相对稀疏,土地利用以林地和耕地为主.



图 3 聚类分析谱系图

Fig. 3 Dendrogram of cluster analysis for the sampling stations

3 类样品中主要毒害微量元素含量分布差异十分显著(图 4).A 类样品中这些元素的含量中值均为最高,一些元素的最小含量甚至超过了 B、C 类中的最大含量值.说明沉积物中这些元素主要来自城镇的工业和交通等污染源.除 Cd 和 As 外,A 类样品中元素的变异程度也是最大.B 类样品中多数毒害微量元素含量水平及其离散程度介于 A 类和 C 类之间.C 类样品 As 的含量水平与 A、B 类接近,其它元素的含量显著较低.水环境中的 As 污染除了工、矿业排放外,农业也是有相当大的贡献,因为在上世纪中叶的较长一段时间内,砷酸铅等含 As 化合物曾被作为农药而广泛使用^[15-16].目前虽已没有此类农药的使用,但积累在农田土壤中的 As 仍可以非点源污染的形式进入水环境.

2.2 污染风险评价

采用地累积指数法评价土壤或沉积物中毒害元素污染的生态风险时,首先要确定地累积指数公式中的基线浓度值.一般以页岩中的元素平均含量作基线值时,公式中的常数 k 取 1.5,以消除沉积作用的影响.而用当地的土壤背景值作基线值时就无需再乘以常数 k ^[17-18].本文选择南京市土壤背景值作为计算地累积指数的基线,计算了各采样点毒害微量元素的地累积指数.

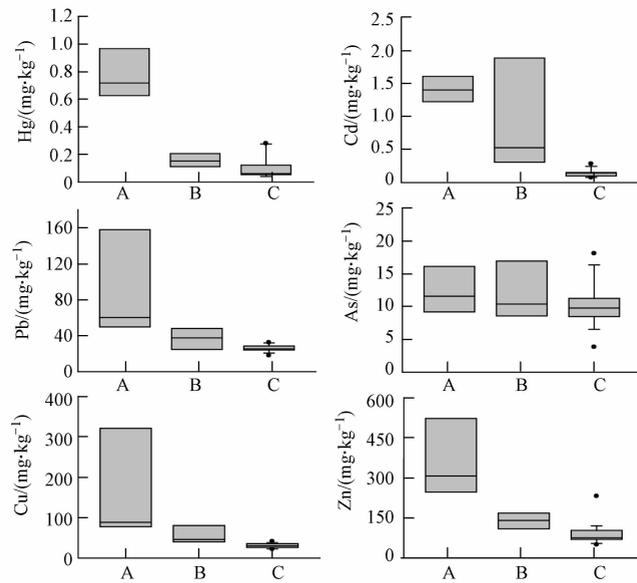


图 4 样品中毒害微量元素含量分布箱式图(A、B、C 代表样点类别)

Fig. 4 Box plots of trace toxic metals by the class A, B and C

图 5 显示了地累积指数大于零的样品和相应的毒害微量元素. 表 3 为各元素地累积指数的分级比例. 可见在研究区内污染程度由高到低为 $Cd > Hg > Cu > Zn > Pb > As$, 其中污染程度最高的元素为 Cd 和 Hg, 主要表现在有一部分样品 Cd 和 Hg 的污染达到了中度和重度的级别. Cd 的地累积指数最大值达 4.5, 属重度污染. Hg 最大为 3.1, 属偏重度污染. Cu 也有污染程度较高的情况, 但总体上 Cu、Pb、Zn 都是以轻污染为主, 少数达到偏中度污染的水平. As 污染的生态风险相对最小, 只有 1 号采样点的地累积指数为 1.4, 为偏中度污染, 其它虽有约三分之一的样品为轻度污染的水平, 但指数值大都在 0.5 以下.

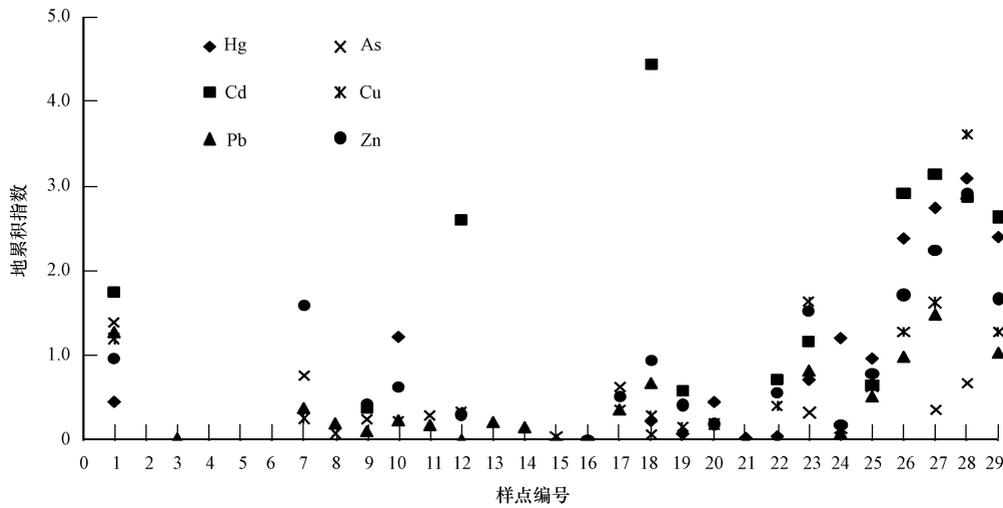


图 5 样品地累积指数分布图($I_{geo} > 0$)

Fig. 5 I_{geo} scatter diagram of the samples ($I_{geo} > 0$)

表 3 河流沉积物不同元素地累积指数分级所占比例(%)

Table 3 Proportion of different metals of I_{geo} classification in the river sediments

指数分级	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Hg
$0 < I_{geo} < 1$	34.5	41.4	55.2	17.2	34.5	27.6
$1 < I_{geo} < 2$	17.2	13.8	10.3	6.9	3.4	6.9
$2 < I_{geo} < 3$		6.9	3.4	13.8		10.3
$3 < I_{geo} < 4$	3.4			3.4		3.4
$4 < I_{geo} < 5$				3.4		

总体上,前述分类中的 C 类样品毒害微量元素污染的生态风险较低,多数元素的地累积指数较小,少数达到污染程度的采样点也仅有较个别元素的地累积指数略大于零(图 5)。而 A、B 类中的所有采样点均出现不同程度的污染,且每个采样点都有两种或更多的元素同时达到不同程度的污染水平,即表现为复合性的污染。尤其是句容县城和南京市区的采样点(1 号、23 号、26—29 号),几乎所有元素都有不同程度的污染,并同时有 3—5 种元素达到偏中度以上的污染水平,潜在生态风险较高,其对水生生物特别是底栖生物的影响值得进一步的研究。此外,由于本次研究的样品采自 0—5 cm 的河底表层,为近期的沉积产物。较多采样点毒害微量元素污染程度较高,说明流域内可能仍然存在较强的污染源。

3 结论

由于人类活动的影响程度不同,秦淮河流域沉积物中毒害微量元素的含量表现出明显的空间分异。Hg、Cd、Pb、Cu 和 Zn 受流域城市化过程的影响最为显著,其富集主要集中在流域中、下游的老城区、新城区和城乡过渡区。As 的分布除了与城市工业企业的排污有关外,可能还受农业化学品施用的影响。

毒害微量元素在部分河段沉积物中的积累已经具有较强的潜在生态风险,按不同地累积指数级别的比例,污染程度由高到低为 $Cd > Hg > Cu > Zn > Pb > As$ 。污染程度最高的元素为 Cd 和 Hg,但多数情况下为多元素复合性污染。少数河段达到重度污染程度。河流表层沉积物中毒害微量元素的污染特征说明秦淮河流域内目前可能存在较强的污染源。

参 考 文 献

- [1] 白晓慧,杨万东,陈华林,等.城市内河沉积物对水体污染修复的影响研究[J].环境科学学报,2002,22(5):562-565
- [2] Stead-Dexter K, Ward N I. Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater[J]. Science of the Total Environment, 2004, 334-335:271-277
- [3] Soares H M V M, Boaventura R A R, Machado A A S C, et al. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data[J]. Environmental Pollution, 1999, 105(3): 311-323
- [4] Akcay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments[J]. Water Research, 2003, 37(4): 813-822
- [5] 周怀东,袁浩,王雨春,等.长江水系沉积物中重金属的赋存形态[J].环境化学,2008,27(4):515-519
- [6] 杨雪贞,樊曙先,汤莉莉,等.外秦淮河表层底泥中 Pb、Cu 和 Zn 与 PAHs 的复合污染[J].环境化学,2008,27(4):520-522
- [7] Müller G. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geojournal, 1969, 2(3):108-118
- [8] Förstner U, Ahlf W, Calmano W. Sediment criteria development contributions from environmental geochemistry to water quality management//Heling D, Rothe P, FËrstner U, et al (eds). Sediments and environmental geochemistry: selected aspects and case histories[M]. SpringerVerlag, 1990, Berlin Heidelberg: 311-338
- [9] 滕彦国,虞先国,倪师军,等.应用地质累积指数评价沉积物中重金属污染:选择地球化学背景的影响[J].环境科学与技术,2002,25(2):7-9
- [10] 周秀艳,王恩德,朱恩静.辽东湾河口底泥中重金属的污染评价[J].环境化学,2004,23(3):321-325
- [11] 邹丽敏,王超,冯士龙.玄武湖沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价[J].长江流域资源与环境,2008,17(2):280-284
- [12] 中科院土壤背景协作组.北京、南京地区土壤中若干元素的自然背景值[J].土壤学报,1979,16(4):319-328
- [13] 闫海涛,朱育新,胡守云,等.西苕溪流域重金属污染磁学研究及多元分析[J].中国环境科学,2004,24(4):385-389
- [14] 刘峰,胡继伟,秦樊鑫,等.红枫湖沉积物中重金属元素溯源分析的初步探讨[J].环境科学学报,2010,30(9):1871-1879
- [15] 张广莉,宋光煜,赵红霞.磷影响下根际无机砷的形态分布及其对水稻生长的影响[J].土壤学报,2002,39(1):23-28
- [16] De Carlo E H, Tomlinson M S, Anthony S S. Trace elements in streambed sediments of small subtropical streams on O'ahu, Hawai'i: Results from the USGS NAWQA program[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(12):2157-2188
- [17] 滕彦国.攀枝花地区土壤环境地球化学基线研究[D].成都:成都理工大学博士学位论文,2001
- [18] 姚志刚,刚征宇,高璞.洞庭湖沉积物重金属环境地球化学[J].地球化学,2006,35(6):629-638

DISTRIBUTION AND CONTAMINATION EVALUATION OF TOXIC TRACE ELEMENTS IN SURFACE SEDIMENTS OF QINHUAI RIVER IN EASTERN CHINA'S JIANGSU PROVINCE

*YIN Aijing*¹ *GAO Chao*¹ *LIU Yonghua*¹ *ZHOU Huiping*²

(1. School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093, China;

2. Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Nanjing, 210042, China)

ABSTRACT

Surface stream sediment samples collected from 29 stations along the Qinhuai River were analyzed for the concentrations of six elements in each sample. Distribution and contamination level of toxic trace elements were discussed in this paper. The average concentrations of Hg, Cd, Pb, As, Cu and Zn were 0.20, 0.52, 37.1, 11.0, 53.7 and 136.2 mg·kg⁻¹ respectively, with a wide range of concentrations for each element. Urban discharge was the major contributor for most of the elements in the sediments, resulting in the enrichment of these elements in the lower reach regions. In terms of the extent of anthropogenic impact, those toxic elements could be ranked in a descending order of Cd > Hg > Cu > Zn > Pb > As. Calculated index of geoaccumulation indicated moderate to strong cadmium and mercury contamination in the lower reach sediments. The results of our investigation suggested that there were still quite strong recent discharges of these toxic elements into Qinhuai River.

Keywords: stream sediment, toxic trace elements, geo-accumulation index, Qinhuai River.