

太湖流域漕桥河沉积物重金属污染特征分布^{*}

方晓航¹ 刘晓文^{1**} 魏东洋¹ 许振成¹ 杨 竹^{1,2} 黄兆生^{1,2} 刘 雯³

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655; 2. 兰州交通大学, 兰州, 730070;
3. 罗格斯大学环境科学系, 新泽西州, 08901, 美国)

摘 要 研究了太湖流域漕桥河沉积物的重金属含量特征,结果显示,漕桥河沉积物的 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 的平均含量分别为 46.5、40.6、149.9、58.7、0.54 mg·kg⁻¹,不同的重金属之间存在显著相关关系($P < 0.05$),说明漕桥河沉积物重金属之间存在一定的同源性.除 Cd 外,其它重金属有效态比例均在 15% 以下.有效态随着总量的增加而增加,两者之间达到显著相关关系($P < 0.05$).沉积物中的不同重金属均呈现富集的趋势.生物毒性效应评价显示,Ni 是可能造成生物负面影响的主要因子,其次是 Cu、Zn;ERMQ 评价说明漕桥河部分区域的沉积物已经存在生物毒性的风险.

关键词 太湖, 污染特征, 沉积物, 重金属.

由于人类活动(如矿采、工业化、农药化肥及污水灌溉等)引致环境的重金属累积在过去几十年间已经引起严重的污染问题,重金属污染由于其对人体、动物、微生物和植物的毒性已经成为全世界范围内关注的主要环境问题之一^[1-3].一般说来,水体环境中的重金属是以沉积物为主要存储介质,在某些条件下,99% 的水体重金属能以各种形态被沉积物存储^[4].但重金属并不能被沉积物永久吸附,当外界条件改变时,沉积物所吸附的重金属有可能重新释放而被生物体利用,并通过食物链影响人体的健康^[5].因此,对沉积物中重金属的含量及分布特征进行研究是十分必要的,可为研究区域的重金属污染状况提供第一手的数据资料,有利于开展区域性重金属污染防治工作.

漕桥河是太湖以西地区主要的行洪入湖河道,是流入太湖的 15 条主要河流之一.上接太滆运河、武宜运河,自百渎港入太湖.漕桥河全长 23 km,漕桥河沿线共有 11 万人口,流域面积 188.8 km²,流经无锡、常州两大市域,涉及宜兴和常州武进区两个县级行政区,两岸包括 28 个乡镇,流域内有 37 条主要河浜.漕桥河两岸工业星罗棋布,仅流经的周铁、万石、雪堰等 5 个镇就有工业企业 2909 家,平均每平方公里有 6.7 家企业.在经济飞速发展的同时,带来的后果是沿岸及支流河浜受到生活污水、农业污水以及工业污水等广泛污染,水环境呈现逐年恶化的趋势.虽然有一些文献研究漕桥河区域的水体污染问题,但对重金属的关注至今仍少见文献报道,

本文对漕桥河沉积物重金属(Cu、Zn、Pb、Cd、Ni)含量状况进行调查,对不同重金属的赋存特征、富集状况及生物风险性进行分析,为漕桥河区域的重金属污染防治提供依据.

1 材料与方法

1.1 采样区域

漕桥河为武进东南地区主要河道,漕桥河在宜兴与常州公共段长 6.9 km,宜兴市境内 16.1 km.漕桥河年平均水量 2.1 亿立方米,流量在 3.4—15.3 m³·s⁻¹ 范围内.本研究主要沿漕桥河的流向(自西至东)进行顺序采样,共采集沉积物 19 个,分别按顺序标记为 1—19 号,采样时间为 2009 年 7 月.具体采样区域及点位见图 1.

1.2 采样方法与样品处理

用底泥采样器收集漕桥河河段 0—20 cm 沉积物,标记并装入聚四氟乙烯塑料袋,沉积物样品装袋

2011 年 8 月 17 日收稿.

^{*} “水体污染控制与治理”国家科技重大专项(2008ZX07101-007);中央级公益性科研院所基本科研业务项目(ZX200803-001)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:020-85556261, E-mail:liuxiaowen@scies.org

带回实验室,去除石块和杂质,自然风干 2 周,四分法过 100 目筛装袋 4 ℃ 保存备用.

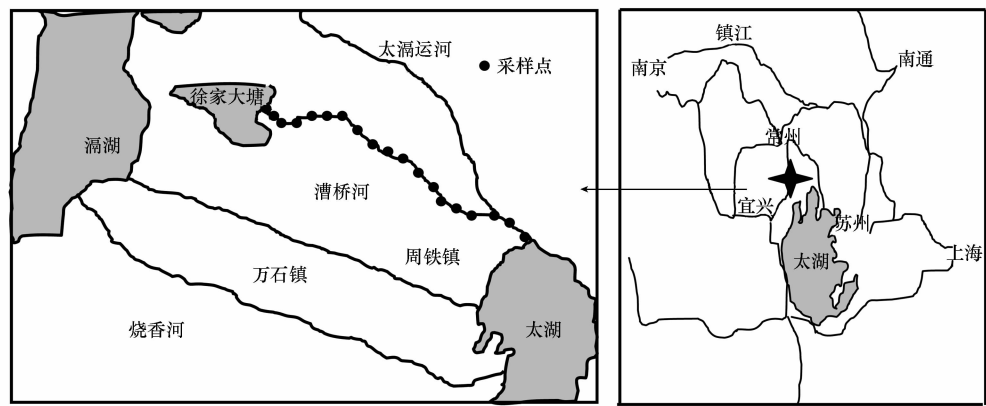


图 1 采样区域示意图
Fig.1 The sketch map of sample sites

1.3 实验方法与数据处理

沉积物及土壤 pH 值在 1:2.5 水土比充分搅拌后用酸度计直接测定;有机质测定采用重铬酸钾-硫酸消化法测定;沉积物消化采用 HNO₃ + HF + HClO₄ 方法,重金属生物有效态测定采用 DTPA 提取液 (0.01 mol·L⁻¹ DTPA + CaCl₂ · 2H₂O + TEA) 振荡 2 h 提取. ICP 测定 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Fe 含量,所得数据采用 EXCEL、SPSS 软件进行统计分析.

2 结果与讨论

2.1 沉积物重金属含量与相关分析

漕桥河沉积物的 pH 值从 5.0—8.4,平均值为 7.2,其中 pH <7.0 的样品 7 个,pH >7.0 的样品 12 个;有机质含量为 0.5%—9.3%,平均值为 3.4%,这说明漕桥河沉积物的理化特征在不同河段有较大的不同,这可能与漕桥河沉积物区域自然发育不同有关,也可能与不同河段之间受到局部污染的情况不同有关,如结果所示在居民较为集中的区域其沉积物有机质含量较高.漕桥河沉积物的重金属含量特征见表 1.由表 1 可知,不同重金属的浓度存在较大的差别.在所检测的金属中,Zn 的平均浓度最大,为 149.9 mg·kg⁻¹,Cd 的平均浓度最低,为 0.54 mg·kg⁻¹;其中以 Ni 的变异系数最大,达到 47.5%,Zn 的变异系数最小,为 31.2%.卢少勇等^[6]分析了环太湖河流沉积物的重金属含量,发现 Pb、Zn、Cd、Cu 的平均值分别为 53.15、166.29、3.19、58.99 mg·kg⁻¹;其中 Pb、Zn、Cu 的浓度与本实验结果差别不大,但对于 Cd 来说,则存在较大差别.这一方面与采样点污染程度不同有关,另一方面也可能与太湖 Cd 的不稳定形态所占比例较大^[7]导致其分布不均有关.但在其它研究^[8-9]中太湖沉积物 Cd 平均含量分别为 0.40 mg·kg⁻¹、0.49 mg·kg⁻¹,与本实验结果较为一致.

表 1 漕桥河沉积物重金属含量(n = 19)
Table 1 Heavy metals concentration in sediments of Caoqiao River (n = 19)

元素	平均值	最小值	最大值	标准差	变异系数/%	偏度	峰度
pH	7.2	5.0	8.4	0.9	12.5	-0.9195	0.7247
OM	3.4	0.5	9.3	2.5	73.5	0.8942	0.4606
Cu	46.5	34.8	109.5	18.4	39.6	2.7847	8.0563
Pb	40.6	20.9	59.9	14.6	35.9	0.5381	-0.4889
Zn	149.9	85.9	262.9	46.7	31.2	0.9786	0.6477
Ni	58.7	31.9	136.7	27.9	47.5	1.9141	3.3190
Cd	0.54	0.17	0.91	0.23	42.6	-0.0426	-1.0020

注: OM 为有机质,单位为%,重金属元素的单位为 mg·kg⁻¹.

土壤理化性质与不同重金属之间的相关系数矩阵表见表 2. 由表 2 可知,pH 与 OM、不同重金属之间并未呈现显著相关性($P>0.05$),OM 则与 Pb、Zn、Cd 之间呈现显著的相关性($P<0.05$),这是因为土壤或沉积物的有机质可提高截留可交换态重金属的能力^[10],说明有机质是影响重金属总量的一个重要因子. 不同金属之间呈现良好的相关性,其中 Zn 与其它金属均表现出显著相关性,与 Cu、Pb、Cd 更是达到极显著相关水平($P<0.01$);Pb-Cd、Cu-Ni 之间也呈现极显著相关($P<0.01$),Cu-Cd 之间呈现显著相关,说明这些金属之间具有较好的同源性,而且不同金属间其地球化学特性具有一定的相近性,如在厌氧条件下与 S^{2-} 形成沉淀或与硫化物形成共沉淀^[11].

表 2 不同金属间的相关系数矩阵表($n=19$)
Table 2 The matrix of correlation among different heavy metals and pH, OM

元素	pH	OM	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd
pH	1.0000						
OM	-0.4055	1.0000					
Cu	0.0173	0.1342	1.0000				
Pb	-0.1020	0.4838 *	0.3451	1.0000			
Zn	-0.1778	0.5873 **	0.7716 **	0.5819 **	1.0000		
Ni	0.0283	0.0678	0.6218 **	0.2696	0.5166 *	1.0000	
Cd	-0.1477	0.5705 *	0.5261 *	0.7293 **	0.8039 **	0.3437	1.0000

* 表示显著相关, $P<0.05$; * * 表示极显著相关, $P<0.01$.

2.2 重金属生物有效态与富集特征

重金属的生物有效态能反映沉积物向水体重新释放污染物及被水生生物吸收利用的能力,沉积物中的移动及可交换态重金属可被环境直接利用,而 Fe-Mn 氧化物态及有机结合态在环境条件改变的时候也可能被环境利用^[12]. 漕桥河沉积物不同金属的有效态占全量比例见图 2. 从图 2 可知,漕桥河沉积物重金属生物有效态所占的比例各有不同,Cu、Pb、Zn、Ni 的平均比例分别为 14.5%、11.0%、9.7% 和 4.0%,说明绝大部分的重金属不能为生物体所利用,属于较为稳定的状态. Cd 的平均比例高达 50.1%,说明漕桥河沉积物中 Cd 的形态较为不稳定,容易重新释放到水体或被水生生物所利用,太湖流域地区应考虑严格控制 Cd 的排放,避免造成 Cd 的污染以及向其它地区扩散. 邓保乐等^[7]也报道太湖沉积物中 Cd 的可交换态及碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态约占其总量的 90% 左右,残渣态仅占 10% 左右. 有研究表明^[13],在河流的沉积物中,Cd 的生物有效态所占比例最大,具有显著的迁移活性,而 Cu、Pb、Zn 的生物有效态显著低于 Cd.

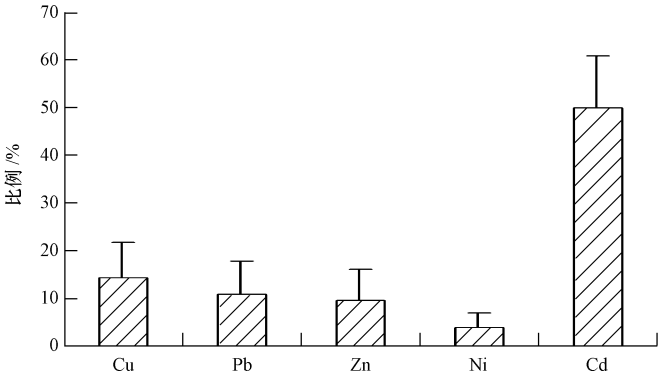


图 2 重金属有效态占全量的比例平均值
Fig. 2 The average percentage of bioavailable heavy metal contents compared with their total contents

重金属生物有效态与全量、pH 和 OM 之间的相关性见表 3. 由表 3 可知,重金属有效态与全量之间呈现良好的相关性($P<0.05$),其中 Cu、Cd 的有效态与全量之间达到极显著相关水平($P<0.01$). 但重金属有效态与 pH 之间均未呈现相关性,而对于 OM 来说,仅 Cd 的有效态与之呈现显著相关($P<0.05$),这可能与有机质对 Cd 形态影响具有重要作用有关.

表3 重金属生物有效态与全量、pH 和 OM 的相关性

Table 3 The correlation between bioavailable heavy metal and total heavy metal contents, pH and OM

项目	重金属生物有效态				
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd
全量	0.7720 **	0.5256 *	0.5676 *	0.5628 *	0.8868 **
pH	0.0830	0.0346	0.1396	0.0070	0.3206
OM	0.2775	0.3955	0.1196	0.1549	0.4939 *

* 为显著相关, $P < 0.05$; * * 为极显著相关, $P < 0.01$, $n = 19$.

针对不同重金属在沉积物中的富集特征,本文采用 Fe 与不同金属污染物之间的标准化比值来衡量可能的人为活动影响而导致的重金属富集程度^[14]. Fe 被用来作为标准化因子首先是基于 Fe 是地壳中含量第四丰富的元素,平均达到 3.5%;其次,Fe 的含量丰富,受人类活动的影响较小,另外,地壳中的 Fe 与其它金属的比率相对恒定^[15]. 采用的太湖沉积物 Cu、Pb、Zn、Ni、Cd、Fe 背景值^[8,16] 分别为18.9、19.5、59.2、15.7、0.27、49000 mg·kg⁻¹. 按照重金属含量与 Fe 含量的标准化比值计算的重金属富集系数见图 3. 由图 3 可知,不同采样点的重金属富集系数均超过 1,说明漕桥河沉积物重金属均有不同程度的富集,其中以 Ni 的富集系数最大,平均达到 6.16, Cu、Pb、Zn、Cd 的平均富集系数分别为 4.07、3.53、4.27、3.34. 不同采样点中,2、3、5、6、15、16、17、18 的富集趋势更为明显,这可能是因为这些采样点受到漕桥镇、周铁镇的工业污染所致. 其中 Cu、Pb、Zn、Ni 的最大富集系数分别出现在 18、16、3、18 号点,分别达到 7.99、7.14、7.91、12.04, Cd 的最大富集系数也出现在 3 号点,达到 7.35. 郑乐平等^[16] 研究太湖沉积物重金属的分布发现,底层至表层重金属浓度逐渐增加,而且表层沉积物重金属增加趋势明显,认为是周边区域电镀、有色金属工业的发展所导致.

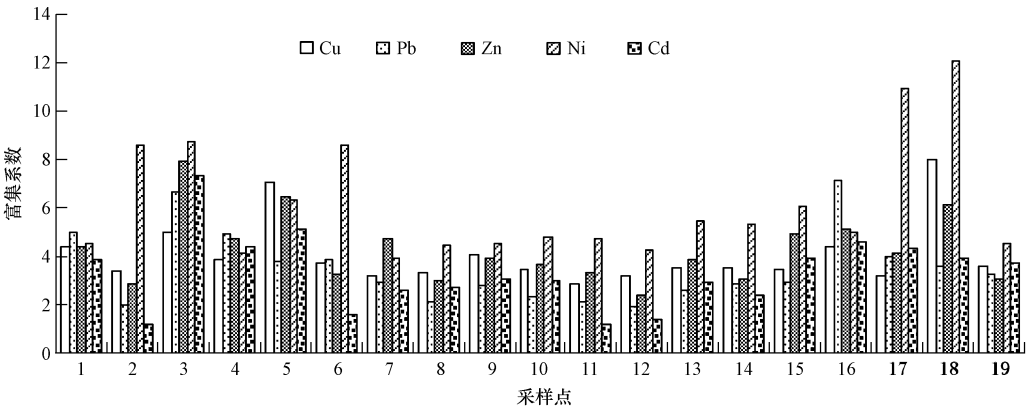


图3 漕桥河沉积物重金属的富集系数

Fig.3 Heavy metal enrichment factors in the sediments of Caoqiao River

2.3 重金属的生物毒性效应分析

按照沉积物质量基准值 (sediment quality guideline values) 所提供的生物毒性效应范围值 ERL (effects range-low) 和 ERM (effects range-median)^[17] 来衡量本研究不同重金属的生物毒性效应. 重金属浓度在 ERL 以下,只有 <10% 的可能会出现生物毒害效应,而当重金属浓度大于 ERM,则有 75% 以上的可能出现生物毒害效应^[18]. ERL 和 ERM 的取值范围如表 4 所示. 从本研究结果来看,漕桥河沉积物 Cu 的平均浓度在 ERL 与 ERM 之间,而 Pb、Zn、Cd 的平均浓度小于 ERL,但 Zn 的平均浓度已经接近 ERL 水平, Ni 的平均浓度则大于 ERM (表 1、表 4). 因此,从总体上来说,漕桥河沉积物的 Pb、Cd 形成负面效应的可能较小,而 Zn 与 Cu 的平均浓度已经接近和超过 ERL 水平,有可能造成生物毒害效应,而 Ni 则是最有可能造成负面效应的主要因子. 基于 ERL 与 ERM 的沉积物样本比例如图 4 所示,除 Ni 外,其它重金属的最大浓度均未达到 ERM 水平;其中 Cd 的所有样本均在 ERL 以下, Cu 则有 94.5% 样本处于 ERL-ERM 之间, Pb、Zn 处于 ERL 以下的样本比例分别为 63.2%、57.9%. 而 Ni 则有 50% 的样本超过 ERM,超过 ERL 的样本比例为 100%.

表 4 ERL 和 ERM 的取值范围($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 4 The range of ERL and ERM value ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

项目	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd
ERL	34	47	150	21	1.2
ERM	270	218	410	52	9.6

注: ERL 与 ERM 的取值范围见参考文献[17].

针对不同采样点评价的 ERM 效应系数(ERM_Q,ERM Quotient)如图 5 所示,Long 等^[19]根据效应水平将 ERM_Q 分为 4 个不同危害等级,当 ERM_Q <0.1 为低级,0.1—0.5 为中低级,0.51—1.5 为中高级,>1.5 为高级. 由图 5 可知,采样点 17、18 号已经达到中高级标准,而其它采样点属于中低级标准,这说明漕桥河沿程采样点沉积物出现生物负面效应的几率不大. 但从另一个方面来看,沉积物采样点的 ERM_Q 并未出现低级标准,而且在 17、18 号点出现中高级标准,而 3、5、6 号点的 ERM_Q 也已接近中高级标准,说明漕桥河沉积物存在对生物造成负面效应的风险,目前应该严格控制漕桥河沿程的重金属污水排放,特别对于岸边已有相关工业企业的区域(如周铁镇区、漕桥镇区等).

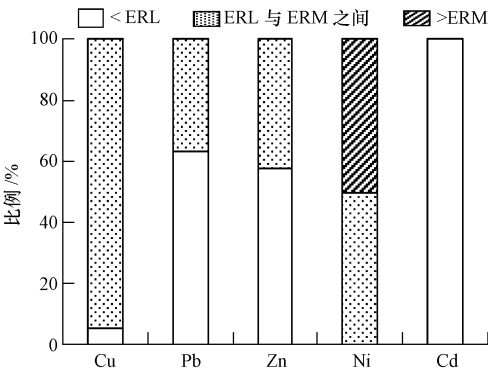


图 4 基于 ERL 和 ERM 的样本比例

Fig. 4 The sample percentage based on ERL and ERM values

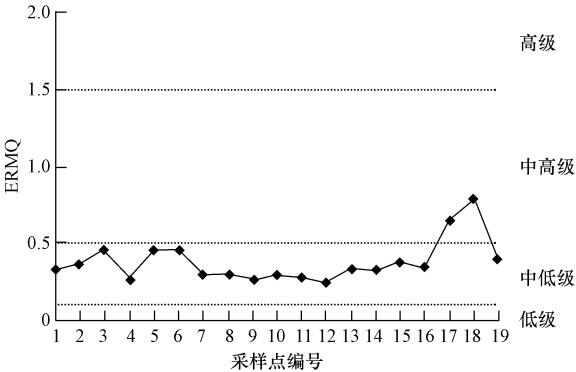


图 5 不同采样点的重金属 ERMQ 值分布

Fig. 5 Distribution of ERMP value at different sample sites

3 结论

- (1)漕桥河沉积物的平均 pH 值为 7.2,有机质平均含量为 3.4%,Cu、Pb、Zn、Ni、Cd 的平均浓度分别为 46.5、40.6、149.9、58.7、0.54 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 结果分析表明有机质是重金属总量的一个重要影响因子,Zn 与所有金属呈现显著相关性,Pb-Cd、Cu-Ni、Cu-Cd 之间也呈现显著相关($P < 0.05$),说明不同金属之间存在较好的同源性.
- (2)大部分重金属的有效态占全量的比例在 15% 以下,Cd 的有效态比例高达 50.1%,说明漕桥河沉积物中 Cd 属于容易迁移的元素,显示出极不稳定的状态. 重金属有效态随着总量的增大而增大,呈显著相关性($P < 0.05$). pH、有机质与有效态之间并未呈现显著相关关系(除 Cd 与有机质外). 漕桥河不同重金属均呈现富集的趋势,这可能与周边区域的化工、有色金属工业的发展有关.
- (3)Ni 是漕桥河沉积物最有可能造成生物负面效应的因子,其次是 Cu 和 Zn,而 Pb、Cd 造成生物负面效应的可能性较小;ERM_Q 评价结果显示,漕桥河在某些河段(如采样点 3、5、6、17、18 号点)已经存在生物毒性的风险,应严格控制相关区域的重金属废水排放.

参 考 文 献

[1] Ramadan M A E, Al-Ashkar E A, The effect of different fertilizers on the heavy metals in soil and tomato plant[J]. Australian Journal of Basic and Applied Sciences. 2007, 1: 300-306

[2] Zhao Y F, Shi X Z, Huang B, et al. Spatial distribution of heavy metals in agricultural soils of an industry-based peri-urban area in Wuxi, China[J]. Pedosphere. 2007, 17(1): 44-51

[3] Doumett S, Lamperi L, Checchini L, et al. Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale

- assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents[J]. Chemosphere, 2008, 72: 1481-1490
- [4] Salomons W, Stigliani W M. Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments: Risk assessment of delayed and non-linear responses, environmental science[M]. New York: Springer-Verlag, 1995: 331-343
- [5] Theofanis Z U, Astrid S, Lidia G, et al. 2001, Contaminants in sediments: remobilisation and demobilization[J]. Science of Total Environment, 2001, 266: 195-202
- [6] 卢少勇, 焦伟, 金相灿, 等. 环太湖河流沉积物重金属污染及其稳定度分析[J]. 环境科学, 2010, 31(10): 2311-2314
- [7] 邓保乐, 祝凌燕, 刘慢, 等. 太湖和辽河沉积物重金属质量基准及生态风险评估[J]. 环境科学研究, 2011, 24(1): 33-42
- [8] 袁旭音, 陈骏, 季峻峰, 等. 太湖沉积物和湖岸土壤的污染元素特征及环境变化效应[J]. 沉积学报, 2002, 20(3): 427-434
- [9] 张于平, 瞿文川. 太湖沉积物中重金属的测定及环境意义[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 34-36
- [10] Zeng F, Ali S, Zhang H, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 84-91
- [11] 方涛, 刘剑彤, 张晓华, 等. 河湖沉积物中酸挥发性硫化物对重金属吸附及释放的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 324-328
- [12] Peng J, Song Y, Yuan P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment[J]. Journal of Hazardous Materials 2009, 161: 633-640
- [13] 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
- [14] Ergin M, Saydam C, BastuÈ rk OÈ, et al. Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the north-eastern Sea of Marmara[J]. Chemical Geology 1991, 91: 269-285
- [15] Velinsky D J, Wade T L, Schlekat C E, et al. Tidal river sediments in the Washington, D. C. Area. I. Distribution and sources of trace metals[J]. Estuaries, 1994, 17: 305-320
- [16] 郑乐平, 刘玉梅, 钱显文, 等. 太湖、巢湖沉积物中重金属污染的总量特征及其区域性差异[J]. 环境化学, 2009, 28(6): 883-888
- [17] Roach A C. Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia, using normalization models and sediment quality guidelines[J]. Marine Environmental Research, 2005, 59: 453-472
- [18] Long E R, Field L J, MacDonald D D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17: 714-727
- [19] Long E R, MacDonald D D. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 1998, 4: 1019-1039

Heavy metal distribution characteristics in sediment of Caoqiao River, Taihu Basin

FANG Xiaohang¹ LIU Xiaowen^{1*} WEI Dongyang¹ XU Zhencheng¹ YANG Zhu^{1,2}
HUANG Zhaosheng^{1,2} LIU Wen³

(1. South China Institute of Environmental Science, MEP, Guangzhou, 510655, China;

2. Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China;

3. Department of Environmental Sciences, Rutgers University, New Jersey, 08901, USA)

ABSTRACT

Heavy metal distribution characteristics of Caoqiao River, Taihu Basin were studied in this paper. The results showed that mean values of Cu, Pb, Zn, Ni, Cd in sediment were 46.5, 40.6, 149.9, 58.7 and 0.54 mg·kg⁻¹, respectively. Significant correlation was observed among the tested metals ($P < 0.05$), which indicated that these heavy metals had the same source. The ratio of bioavailable content of heavy metals was less than 15% except Cd. Strong correlation between the bioavailable portion and the total contents of heavy metals was observed ($P < 0.05$). Heavy metals were found to be enriched in sediment of Caoqiao River compared to the baseline level. Evaluation of biological toxicity effects showed Ni was the main element which caused potential negative biological impact, followed by Cu and Zn. Results of an ERMQ assessment indicated that biological toxicity risk was found to exist in some of the sample sites.

Keywords: Taihu Basin, pollution characteristic, sediment, heavy metals.