

· 解析评价 ·

doi: 10.3969/j.issn.1674-6732.2013.02.011

重金属在贾鲁河表层沉积物中的污染特征及来源分析

祝迪迪, 赵长坡, 张艳, 张菁, 洪超, 付杰, 朱海亮, 安树青
(南京大学生命科学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 采用原子吸收分光光度法、原子荧光法和电感耦合等离子体发射光谱法测定了贾鲁河表层沉积物中6种重金属的含量, 用灼烧法测定贾鲁河表层沉积物中有机质含量。运用地累积指数法对贾鲁河流域表层沉积物中重金属污染状况进行评价, 并且通过主成分分析法研究贾鲁河重金属污染来源。结果表明: 贾鲁河表层沉积物中As、Cu、Ni、Zn的含量比2004年淮河表层沉积物中相应重金属含量明显偏高。重金属污染程度为: As > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr。通过主成分分析进一步对重金属来源的确定, 发现前2个主成分的贡献率分别为58.85%和19.74%, 污染来源主要有两类, 分别是工农业、生活排污的点源污染, 自然变化对沉积物的影响, 岩石风化与侵蚀过程和有机质降解矿化的内源污染。

关键词: 贾鲁河; 重金属污染; 表层沉积物; 地累积指数(I_{geo}); 主成分分析(PCA); 污染评价; 污染来源

中图分类号: X522

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-02-0041-05

Pollution Character and Estimation of Source of Heavy Metals in Surface Sediments of the Jialu River

ZHU Di-di, ZHAO Chang-po, ZHANG Yan, ZHANG Jing, HONG Chao, FU Jie, ZHU Hai-liang, AN Shu-qing
(School of Life Sciences, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)

ABSTRACT: The concentration of 6 heavy metals in the surface sediments of Jialu River were determined by atomic absorption (AAS), atomic fluorescence spectrometry (AFS) and inductance coupling emission spectrum (ICP-OES). And by burning, the organic matters can be measured. The sediments pollution assessment was carried out using geoaccumulation index. The sources of heavy metal contamination were estimated with the principal component analysis (PCA). Results show that the concentrations of As, Cu, Ni, Zn were obviously higher than those in surface sediments of Huai River in 2004. The order of the analyzed heavy metals is as follows As > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr. By estimating the sources of heavy metal contamination using the Principal component analysis (PCA), it was found that the first two components account for 58.85% and 19.74% respectively. The industrial and agricultural wastewater, degradation of organic matter, rock weathering and erosion and geochemical changes are the main sources of heavy metal contamination.

KEY WORDS: Jialu river; heavy metal pollution; surface sediments; geoaccumulation index (I_{geo}); principal component analysis (PCA); pollution assessment; source of contamination

淮河是中国七大水系之一, 贾鲁河是淮河的二级支流。贾鲁河发源于新密西市, 向东北流经郑州市, 至市区北郊折向东流, 经中牟、开封、尉氏、扶沟、西华等县, 于周口市入沙颍河, 最后汇入淮河。其全长246 km, 流域面积5 896 km², 主要支流包括金水河、索须河、熊儿河、七里河、东风渠等^[1]。贾鲁河流域占淮河流域面积的1/49, 但其水污染物负荷约占淮河流域总负荷的1/9左右, 是淮河流域污染最为严重的支流之一, 至2010年, 贾鲁河水质为劣V类。贾鲁河主要来水为经过深度处理的城镇生活污水和工业废水, COD和氨氮的浓度远高

于地表水V类水质。

河流沉积物扮演了一个重要污染物的角色, 它综合反映了河流中污染物的特性及河流污染的历史^[2]。重金属因其毒性和持续性, 已经成为水环境污染评价的重要内容, 水体中的重金属大部分在物理、化学、生物等综合作用下迅速由水相转入固相, 水体沉积物成为水体重金属的“库”。通过生

收稿日期: 2012-04-27; 修订日期: 2012-07-06

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2012ZX07204-001-004)。

作者简介: 祝迪迪(1988—), 女, 硕士, 研究方向为环境毒理学。

物的新陈代谢或其它作用,沉积物中的重金属会释放出来重新进入水体。因此,水环境重金属污染程度可以通过沉积物中重金属浓度反映出来。国内外关于沉积物的研究集中在重金属的分布规律、污染程度评价、风险评价、来源分析等方面^[3-6]。笔者研究通过测定贾鲁河沿岸 14 个位点表层沉积物中重金属(As、Ni、Cu、Pb、Zn、Cr)的含量及有机质的含量,评价了贾鲁河流域沉积物中重金属的含量和分布规律,并采用主成分分析法(PCA)分析贾鲁河重金属污染的来源^[6],对贾鲁河流域污染治理的决策和管理具有一定的意义。

1 样品和实验

1.1 样品采集

贾鲁河布设的表层沉积物有效采样点分布和相关信息如图 1、表 1 所示,共设置采样点 14 处,编号为 1—14,其中 1—4 位点分布在索河、须河,5—7 位点分布在索须河,8、9、13、14 位点分布在贾鲁河,10、11、12 分布在东风渠。选点主要考虑了河流交汇处、城市硬质化河道、可能的污染源附近等,每个采样点在其周围 5 m * 5 m 范围内采用抓斗式采泥器采集河流沉积物表层 0—15 cm 的泥土 3 份,并将样品均匀混合后放于聚乙烯袋中,放入冰盒带回实验室。

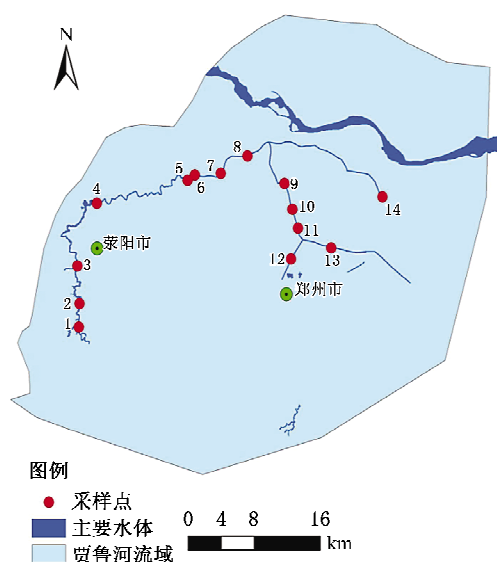


图1 贾鲁河采样位点

表1 采样位点的信息和样品性状

位点	北纬	东经	采样点信息	性状描述	土壤 pH 值
S1	31°33.48'	118°57.40'	丁店水库	浅黄色淤泥	7.5
S2	31°29.13'	118°58.60'	索河	黄色软泥	7.0
S3	31°27.67'	118°58.42'	楚楼水库	黄色软泥	8.0
S4	34°42.52'	113°22.90'	索河、须河交汇处	黑色腐臭淤泥	6.7
S5	34°42.60'	113°22.74'	高新区附近	灰黑色淤泥	7.0
S6	34°46.05'	113°22.64'	索须河	灰色淤泥	7.2
S7	34°47.08'	113°21.83'	荥阳市附近	灰黑色淤泥	7.1
S8	34°51.54'	113°31.49'	贾鲁河	黄色淤泥	7.5
S9	34°46.78'	113°39.32'	贾鲁河	淡黄色软泥	7.1
S10	34°51.24'	113°38.62'	东风渠硬质化段	黑色淤泥	7.5
S11	34°49.73'	113°39.32'	东风渠硬质化段	灰黑色淤泥	7.8
S12	34°48.61'	113°39.81'	贾鲁河大桥 1	灰色淤泥	6.8
S13	34°47.52'	113°42.49'	贾鲁河大桥 2	黄色淤泥	7.0
S14	34°50.65'	113°46.44'	贾鲁河大桥 3	灰色软泥	7.1

1.2 样品预处理和分析

将采集来的样品在常温下风干以后,去除沙石、植物等较大杂质并研磨,将研磨后的样品过 100 目筛,用四分法缩分得到样品。将样品放入冰箱中 4℃ 保存,送入冷冻干燥机 -20℃ 冻干,继续 4℃ 保存待用。样品消解参见国家标准四酸(HCl-HNO₃-HF-HClO₄)消解法,Cr、Cu、Ni、Zn 含量用电离耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定,Pb 含量由原子吸收分光光度法测定(VARIAN、AA240FS),As 含量由 AF-610A 原子荧光法分析。沉积物中总有机质含量以灼烧法测定,用烧失量(loss of ignition, LOI)表示。测定结果用 SPSS18.0 进行主成分分析。

2 结果与讨论

2.1 贾鲁河表层沉积物中重金属的含量和分布

表 2 为贾鲁河各采样点表层沉积物中重金属元素的含量。从中可以看出,贾鲁河表层沉积物中重金属元素的含量无明显规律,但支流索河和须河 As 的含量远远超出国家土壤环境质量标准值。索河和须河 Cr、Zn、Pb 含量也明显别其他位点高。另外,索河、须河交汇处 4 点采样时发现表层沉积

物呈黑色,并伴有严重刺激气味。经调查发现其上游有纺织印染厂排污口。由表 2 可知,4 点的 As 和 Pb 含量最高,远远超出国家土壤环境质量标准值,其中 As 含量超标 11 倍。贾鲁河的另一支流郑州市市区的东风渠段重金属 Pb、Zn 的含量也明显偏高。表 2 可以看出,这几种重金属的分布特征基本相似,即高值区与低值区吻合,高值区为索河、须河、东风渠采样点。低值区为贾鲁河、索须河采样点。

表 2 贾鲁河表面沉积物样品中各重金属的含量

采样点	mg/kg					
	Pb	As	Cr	Cu	Ni	Zn
S1	13.00	160.60	63.20	109.50	15.70	161.50
S2	9.10	6.70	36.30	8.00	15.90	47.10
S3	23.70	160.40	55.80	47.00	18.20	251.60
S4	62.30	171.00	79.40	72.10	32.10	147.50
S5	4.70	10.40	46.20	18.90	32.80	63.80
S6	25.30	15.70	48.20	34.30	23.10	110.60
S7	14.30	31.30	52.60	46.30	19.10	358.00
S8	18.50	14.70	46.80	23.90	22.60	88.20
S9	4.60	21.90	53.20	45.20	22.30	154.60
S10	53.70	7.30	35.90	9.30	21.20	55.00
S11	13.80	1.90	32.40	8.00	18.60	34.50
S12	17.40	8.80	40.60	12.70	30.50	55.00
S13	14.70	20.70	49.80	27.20	32.10	70.70
S14	24.20	4.10	27.00	5.00	33.40	32.60
均值	21.4	45.4	47.7	33.4	24.1	116.5

贾鲁河各采样点表层沉积物中重金属元素含量分布见图 2。由图 2 可以明显看出各重金属成分在 14 个取样位点的含量分布。其中重金属 Zn 的含量呈现最为明显的波动,在位点 S7 达到最大值 358 mg/kg,在位点 S14 为最小值 32 mg/kg。其次,重金属 As 的各位点波动变化也比较明显,在位点 S3 和 S4 含量最高,其余位点含量相近。其他重金属 Cr、Cu、Ni、Pb 在 14 个位点中分布变化不大,含量接近。

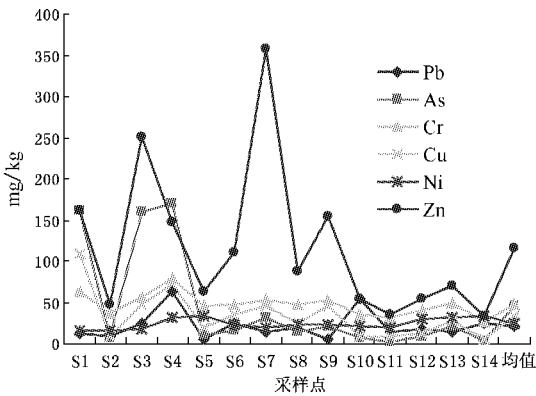


图 2 贾鲁河表面沉积物样品中各重金属的含量

将贾鲁河流域表层沉积物中的重金属含量与中国其他水系沉积物重金属含量、国家土壤环境质量标准值以及 2004 年淮河表层沉积物重金属含量进行比较(见表 3),可以看出贾鲁河表层沉积物中 As、Cu、Ni、Zn 的含量比 2004 年淮河表层沉积物中相应重金属含量明显偏高,其中 As 的含量为后者的 4 倍,属于污染较为严重的单因子重金属^[7-12]。单质 As 在自然环境中含量极少,容易被氧化成剧毒的 As₂O₃(砒霜),具有较大的危害性。贾鲁河的 Cr、Pb 含量比 2004 年淮河相应元素偏小或相近。

表 3 中国不同水系表层沉积物重金属含量对比

水系	mg/kg					
	Pb	As	Cr	Cu	Ni	Zn
淮河	33.7	18.1	66.7	20.4	19.6	71.6
长江	28.4	11.7	73.3	38.5	33.9	—
珠江	59.4	5.24	56.4	39.0	—	—
海河	39.4	—	100.7	55.8	—	—
辽河	32.9	12.3	90.3	37.9	26.5	—
国家土壤 质量标准值	35	15	90	35	31	86

2.2 贾鲁河表层沉积物中的重金属污染程度分析

采用地累积指数法(I_{geo})对贾鲁河表层沉积物中的重金属污染程度进行评价,研究数据分析由 SPSS18.0 软件完成。地累积指数法是德国海森堡大学沉积物研究所的科学家 MULLER 于 1979 年提出的一种基于重金属总浓度与背景值的关系研究水环境沉积物中重金属的定量指标,尤其适用于研究现代沉积物中重金属的评价^[13],其公式为:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / (1.5 \times B_n)$$

式中: C_n ——元素 n 在沉积物中的含量;
 B_n ——粘质沉积岩(普通岩)中该元素的地球化学背景值,该背景值取自河南省土壤重金属元素背景值。1.5 是考虑了各地岩石差异可能会引起的变动而取的系数, I_{geo} 是地积累指数,根据 I_{geo} 的值将污染等级分为七级,对应污染程度为无污染至极强污染。具体分级标准见表 4。

表 4 地累积指数与污染分级标准

I_{geo}	<0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	5~6
分级	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无	无-中	中	中-强	强	强-极强	极强

通过地累积指数法计算出的贾鲁河表层沉积物中重金属污染级别见表 5。

表 5 贾鲁河表层沉积物重金属元素的 I_{geo} 及污染级别

采样点	Pb (I_{geo})	级别	As (I_{geo})	级别	Cr (I_{geo})	级别	Cu (I_{geo})	级别	Ni (I_{geo})	级别	Zn (I_{geo})	级别
S1	-0.43	0	3.45	4	-1.02	0	0.63	1	-1.38	0	0.78	1
S2	-0.37	0	-1.13	0	-0.59	0	-1.91	0	-1.36	0	-0.99	0
S3	-1.24	0	3.45	4	-0.26	0	-0.14	0	-1.17	0	1.42	2
S4	-2.83	0	3.54	4	-1.39	0	1.27	2	-0.35	0	0.65	1
S5	0.72	1	-0.50	0	-0.85	0	-0.67	0	-0.32	0	-0.56	0
S6	-1.85	0	0.09	1	-0.98	0	-0.33	0	-0.83	0	0.24	1
S7	-0.82	0	1.09	2	-0.77	0	0.65	1	-1.10	0	0.72	1
S8	-1.19	0	0.01	1	-0.93	0	1.87	2	-0.86	0	-0.09	0
S9	0.93	1	0.58	1	-1.81	0	-1.24	0	-0.88	0	1.93	2
S10	-2.80	0	-1.01	0	-1.23	0	-1.91	0	-0.95	0	-0.77	0
S11	-0.46	0	-2.95	0	-1.04	0	0.19	1	-1.14	0	-1.44	0
S12	-1.15	0	-0.74	0	-0.84	0	-2.58	0	-0.43	0	-0.09	0
S13	-0.91	0	0.49	1	-1.40	0	0.59	1	-0.35	0	-0.41	0
S14	-1.33	0	-1.84	0	-1.55	0	-1.69	0	-0.29	0	-0.77	0

从表 5 可以看出,贾鲁河沉积物重金属污染程度对于不同重金属有显著差异。重金属污染程度排序为: As > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr。Cr 和 Ni 污染程度较轻,污染级别为 0,无污染。Pb、Cu、Zn 的污染程度稍高于 Cr 和 Ni,部分位点为中污染,

集中表现在河流交汇处,城市河道中。重金属 As 的污染程度最高,在 3 处位点污染级别达到 4,为强污染。由于砷和含砷金属的开采、冶炼,用砷或深化合物作原料的玻璃、颜料、原药、纸张的生产以及煤的燃烧等过程,都可产生含砷废水、废气和废渣,对环境造成污染。经调查发现,砷污染程度较高的位点附近有印染纺织厂排污口,推测此为砷污染严重的原因之一。

2.3 应用主成分分析确定贾鲁河表层沉积物重金属污染的可能来源

首先对贾鲁河表层沉积物重金属及有机质进行相关性统计,结果显示各污染物间有较强的相关性(见表 6),另外通过主成分分析计算,前 2 个主成分反映了 78.95% 的变量信息,贡献率分别为 58.85% 和 19.74%,特征值分别为 4.12 和 1.38,对这两个主成分进行分析可以反映出全部数据的大部分信息(见图 3)。

表 6 贾鲁河表层沉积物重金属与有机质间的相关系数

	Pb	As	Cr	Cu	Ni	Zn	LOI
Pb	1.000						
As	0.370	1.000					
Cr	0.311	0.810	1.000				
Cu	0.113	0.832	0.848	1.000			
Ni	0.606	-0.162	0.017	-0.251	1.000		
Zn	-0.02	0.492	0.559	0.571	-0.367	1.000	
LOI	0.179	0.799	0.945	0.881	-0.95	0.733	1.000

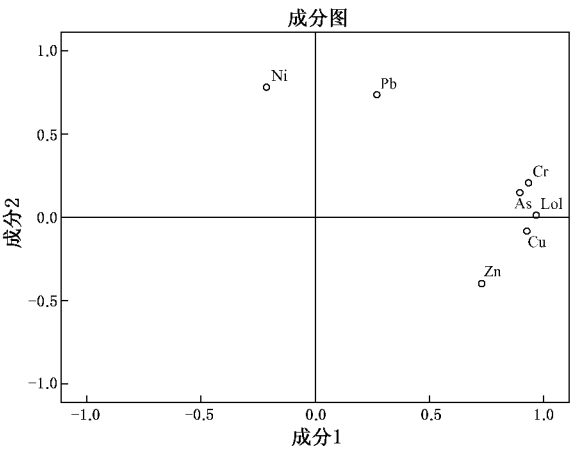


图 3 各重金属及 LOI 的二维因子载荷

第一主成分的贡献率为 58.85%,在 Cu、Cr、As、Zn、LOI 的含量上均有较高的正载荷。Zn、Cr

主要来自贾鲁河周边的电镀、冶金厂等工业企业,特别是索河须河的交汇处上游存在印染厂等工业企业,通过排污口将污水排入贾鲁河。Cu和As在自然环境中含量极少,主要以矿物的形式存在,但是Cu和As是化肥和农药的重要成分。河南省是农业大省,尤其是贾鲁河周边的大面积农田灌溉之后,大量携带农药的农田退水流入河道,这些水中农药含量极高。因此,根据对Cu、Cr、As、Zn的分析,可知第一主成分代表着工业排污和农业污水(农田退水)对沉积物的重金属污染。同时从相关性分析也可以看出,Cu、Cr、As、Zn的含量之间具有较强的相关性,其中以Cu、Cr、As负荷最大。所以可知第一主成分主要决定着Cu、Cr、As的污染来源,同时也部分支配着Zn的来源。另外,由图可知,主成分1在LOI上也有较高的正载荷,表明有机物作为金属离子结合物的重要性,由相关性分析可以得出,所有的重金属元素与LOI都呈显著的正相关,可以推测出有机质降解是沉积物重金属释放的重要来源之一。

主成分2的贡献率为19.74%,在Pb和Ni的含量上有较高的正载荷,单质Pb在地壳中含量不大,主要存在于矿物中,且难以降解、易与有机质结合,同时Pb和Ni有较好的相关性(表6),因此这个主成分2主要表征了地球化学变化和有机质的降解的内源污染对沉积物中重金属污染物含量的影响。沉积物中的Cu、Cr、As、Zn也部分受此主成分的支配。

3 结论

(1) 贾鲁河表层沉积物中各重金属含量在各位点变化范围都比较大。根据地累积指数 I_{geo} 的分析评价,As的地累积指数最高,即污染程度最高。重金属污染程度排序为:As > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr。采样点4,索河、须河交汇处的污染最为严重,为As污染强点位,需引起高度重视。

(2) 通过主成分分析和相关性分析,沉积物中全部信息可以由2个主成分来体现,其贡献率分别为58.85%和19.74%。其中,主成分1主要决定

Cu、Cr、As的来源,即工农业的点源污染。主成分2主要决定Pb和Ni的来源,即自然变化对沉积物的影响,岩石风化与侵蚀过程和有机质降解矿化的内源污染。

(3) 近些年来,贾鲁河流域开展了污染综合整治,在一定程度上取得了成绩,但工农业的点源污染仍然是贾鲁河重金属污染的主要原因,这在今后应当成为贾鲁河环境保护的一个重要内容。

[参考文献]

- [1] 鲁东霞,黄伟,李晓敏,等. 郑州城市发展与贾鲁河中牟陈桥断面水质的相关性[J]. 河南科学,2008,26(9):1117-1120.
- [2] 董丽华,李亚男,常素云,等. 沉积物中重金属的形态分析及风险评价[J]. 天津大学学报:自然科学版,2009,42(12):1112-1116.
- [3] JIE F, SHENG S, TENG W, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Jialu River[J]. Springer Science + Business Media, 2011,20(5):940-950.
- [4] FORSTNER U. Lecture Notes in Earth Sciences (Contaminated Sediments)[M]. Berlin: Springer Verlag, 1989:107-109.
- [5] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control of sediment ecological approach[J]. Water Research, 1980,14:975-1000.
- [6] 黄胜,王斌,丁桑岚,等. 主成分分析法在二滩水质监测数据综合分析中的应用实例[J]. 重庆环境科学,2003,25(2):53-55.
- [7] 刘俐,熊代群,李发生. 海河及邻近海域表层沉积物重金属污染及其分布特征[J]. 海洋环境与科学,2006,25(3):40-44.
- [8] 贺勇. 淮河中下游底泥中的重金属与有机质研究[J]. 安徽建筑工业学院学报,2005,13(22):79-82.
- [9] 刘芳文,颜文,王文质,等. 珠江口沉积物重金属污染及其潜在生态危害评价[J]. 海洋环境科学,2002,21(3):35-37.
- [10] 沈敏,于红霞,邓西海. 长江下游沉积物中重金属污染现状与特征[J]. 环境监测管理和技术,2006,18(9):15-18.
- [11] GAWLIK B M, PLATZER B, Muntan H. Freshwater Contamination in China[J]. European Communities, 2001,32:145-161.
- [12] GB 15618—1995. 国家土壤环境质量标准[S].
- [13] 贾振邦,周华,赵智杰,等. 应用地累积指数法评价太子河沉积物中重金属污染[J]. 北京大学学报:自然科学版,2007,36(4):525-529.