

• 调查与评价 •

长江下游沉积物中重金属污染现状与特征

沈敏¹, 于红霞¹, 邓西海²

(1. 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093

2. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要: 对长江下游沉积物中的重金属 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Hg 和 As 进行全量和醋酸提取态 (包括水溶态、可交换态和碳酸盐结合态) 分析。结果表明, 大部分重金属主要来源于地壳元素的自然释放, 但 Cu, Zn, Hg 和 As 在最近十几年因受到人为排放的影响质量比有所增加。长江江苏段的重金属质量比普遍高于入海口上海段; 位于悬浮物易沉降地区的靖江重金属质量比明显偏高。Cu 和 Zn 总体质量比较高, 且醋酸提取态所占比例较大, 对长江下游存在潜在的生态风险。

关键词: 长江; 沉积物; 重金属; 醋酸提取态; 污染

中图分类号: X825 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)05-0015-04

Heavy Metals in Surface Sediments from Lower Reach of the Yangtze River

SHEN Min¹, YU Hong-xia¹, DENG Xi-hai²

(1. State key laboratory of Pollution Control and Resources, School of the Environment,

Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093 China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy

of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008 China)

Abstract Surface sediments in lower reach of the Yangtze River collected in 2004 and 2005 were analyzed for heavy metals including Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg and As. The whole concentration and their first fraction (including exchangeable, water and acid soluble phase) of BCR sequential extraction were analyzed using EP-MS. Results showed that most heavy metals come from natural release of earth element, while increased concentration of Cu, Zn, Hg and As demonstrated anthropogenic inputs. The levels of heavy metals in upper basin were higher than that near the Yangtze estuary. Jingjiang, a deposition zone, showed combined pollution of heavy metals. At last Cu and Zn with both high whole concentration and bioavailability had potential ecosystem risk to lower reach of the Yangtze River.

Key words the Yangtze River; Sediment; Heavy metals; Acetic acid extraction; Pollution

河流沉积物是重金属的存储场所, 其含量往往比水中高出多倍, 有时可达几个数量级。当水体的 pH、Eh(氧化还原电位)等条件变化时, 沉积物中的污染物将释放出来, 对水环境产生二次污染^[1]。金属总量可提供沉积物和水体污染状况信息。由于金属不同形态对水生生物的可利用性和毒性都不同^[2], 形态分析也越来越受到研究者的关注。欧共体标准测量与检测局 (European Communities Bureau of Reference, 简称 BCR) 提出了重现性好并适于 ICP 分析的连续提取分类法 (简称 BCR 法, 提取的金属形态分别为醋酸提取态、可还原提取态、

可氧化提取态及残渣态)^[3]。第一提取态即醋酸提取态 (包括水溶态、可交换态和碳酸盐结合态), 在 BCR 所有提取态中对环境和生物体危害及毒性程度最高^[4]。

长江是中国第一大河, 流域辽阔、水系庞大, 年径流量为 9 280 亿 m³, 年均输沙量达到 4.86 亿 t。20 世纪 90 年代臧小平和张朝生等人曾对长江干

收稿日期: 2006-02-10 修订日期: 2006-05-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20375015, 20577020)

作者简介: 沈敏 (1982-), 女, 江苏徐州人, 硕士研究生, 从事环境污染分析研究。

流沿江城市沉积物中重金属进行监测与研究^[1,5]。但近十年来,长江下游沿江城市经济发展迅速,重工业云集,下游的环境质量变化状况受到公众和政府的密切关注。目前对长江沉积物中重金属的污染研究基本集中在河口处^[6,7],而从南京到入海口的下游污染状况未见详细报道。现对长江下游江苏段和上海段共 13 个点位重金属的总量和醋酸提取态进行测定,以阐明沉积物中重金属的含量水平、分布形态和可能污染源。

1 研究方法

1.1 样品的采集与处理

于 2004 年 12 月,采用 GPS 定位采集长江江苏段 7 个点位的表层沉积物,分别为:江宁(L1)、江浦(L2)、镇江(L3)、靖江(L4)、江阴(L5)、常熟(L6)和海门(L7)。2005 年 3 月在上海崇明岛附近共采集 6 个表层沉积物样品(1[#]—6[#])。

底泥样品经冷冻干燥并去除植物根系、底栖生物及石块等杂质后,采用四分法取约 5 g 用玛瑙研钵研磨,过 200 目尼龙筛后保存备用。

1.2 分析测定方法

1.2.1 金属全量和醋酸提取态的测定

金属全量测定根据《土壤质量铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997),沉积物样品用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 消解。重金属 BCR 醋酸提取态提取步骤主要参考 Tokalioglu 等人的方法^[8],用 0.11 mol/L 醋酸溶液提取。以 ICP-MS(美国热电 POEMS-II)分析消解液和提取液中的 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Mn。沉积物中 Hg 和 As 全量用王水消化,原子荧光光谱仪测定。样品有机质含量测定采用《土壤有机质测定法》(GB 9834-1988)。

1.2.2 质量控制

每份样品均平行测定,平均每 7 个样品设定两个空白和两个标准物质 GBW 07401, GBW 07404。标准物质分析结果与实际值相吻合,样品平行误差不超过 10%。

2 结果与讨论

2.1 全量重金属在长江下游沉积物中的质量比分布

长江下游沉积物中重金属质量比分布见图 1。

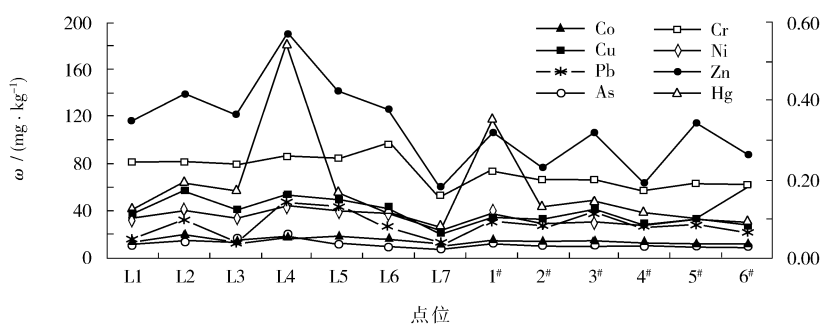


图 1 长江下游沉积物中重金属质量比分布

由图 1 可见,不同点的沉积物中重金属质量比各异,可能是由岩石风化、水土流失和污染源排放共同作用的结果^[9]。重金属元素在地壳上的丰度值大小顺序为: Mn > Cr > Zn > Ni > Cu > Co > Pb > As > Hg 而在长江下游质量比排序如下: Mn > Zn > Cr > Cu ~ Ni ~ Pb > Co > As > Hg。从总体趋势看,长江下游底泥中各元素的分布主要受地壳元素分布的控制。但部分元素如 Zn 的质量比总体高于 Cr、Cu 的质量比总体高于 Ni,说明 Zn 和 Cu 的质

量比可能受到其他因素的影响。

长江下游沉积物中重金属元素与 20 世纪 90 年代监测数据和土壤质量标准的比较见表 1。

与 20 世纪 90 年代长江沉积物中重金属监测数据相比,13 个样品中有 9 个样品的 Zn 和几乎所有采样点 Hg 和 As 的质量比超过 90 年代测定的最大值,说明在过去十几年中 Zn、Hg 和 As 有明显的积累现象。由于缺乏沉积物中重金属的背景值,其测定结果与《土壤环境质量标准》(GB 15618

表 1 长江下游沉积物中重金属元素与 90 年代监测数据和土壤质量标准的比较

mg/kg

元素	长江下游沉积物				90 年代长江沉积物 ^[5]		土壤质量标准 自然背景值
	范围	平均值	CV ^① /%	靖江 (L4)	枯水期	丰水期	
Co	10.46~18.89	14.21	19.70	17.73	8.7~26.9	11.1~17.7	
Cr	53.57~97.11	73.33	17.50	86.31	47~99		90.00
Cu	20.87~57.06	38.50	26.60	53.12	15.4~67.1	16.5~46.9	35.00
Ni	25.80~43.40	33.93	16.48	43.40	22.4~47.7	20.7~42.5	40.00
Pb	13.94~48.11	28.41	37.77	48.11	17.1~33.5	16.3~42.8	35.00
Zn	60.14~190.29	111.65	31.63	190.29	36.7~107	51.5~118.9	100.00
Mn	561.26~937.50	752.78	17.20	927.38	457~896	455~931	583 ^②
Hg	0.08~0.55	0.19	68.42	0.55		0.01~0.07	0.15
As	9.12~18.76	11.68	25.43	18.76	4.1~8.1	5.6~9.6	15.00

① CV 为变异系数; ② 中国土壤元素背景值 (A 层, 算术平均值)。

— 1995) 一级标准比较, 大部分重金属质量比均接近或低于自然背景值。但 L1—L6 以及 3[#] 点 Cu、Zn 质量比均超过背景值, L2—L5 及 1[#] Hg 质量比超标, 说明在长江下游 Cu、Zn 和 Hg 的含量受到人为活动的影响。

长江下游表层底泥中重金属沿程分布总体特征是江苏段重金属的质量比略高于接近入海口上海段, 可能是因为江苏段受到了近年来经济发展迅速的几个沿江城市 (如南京、常州、苏州、无锡) “三废” 排放的影响。而靠近经济发达的上海采样点 1[#]—6[#] 位于长江入海口, 曾被认为会出现重金属污染, 但大部分元素的测定值基本接近甚至低于自然背景值, 这与 Chen^[10] 在这一区域测定的结果相似。其原因可能是长江每年约 9 000 亿 m³ 的江水和携带的大量泥沙冲刷稀释了入海口重金属的含量。

在重金属质量比稍高的江苏段, L4、L2 和 L5 采样点的重金属质量比比 L1、L3、L6 和 L7 点普遍偏高 (图 1), 特别是靖江采样点 (L4) 的大部分重金属质量比明显高于其他采样点。其中 L4 点的 Pb、Zn、Hg 和 As 质量比均超过 20 世纪 90 年代测定的最大值。同时此点 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Hg 和 As 的质量比均超过自然背景值, 特别是 Hg 和 Zn 在所有采样点中质量比最高, 超过或接近土壤环境背景值的两倍。通过分析 L4 的地理位置可以看出, 此点位于长江拐弯处的内点, 此处江水流速受到弯曲河岸的影响开始变慢, 江水携带的泥沙沉积速度会突然增加。通过吸附与解吸作用, 水相和沉积相中的元素都可以迁移到悬浮相中^[7]。上游受污染的悬浮物在 L4 点沉积, 再加上该区域工农业污水及废弃物的排放, 可能导致此点重金属质量比积

累。在所有采样点中, L7 (海门) 的各种重金属质量比几乎都是最低的, 均在土壤环境标准值之下, 说明 L7 点重金属污染不明显。

有机质是底泥中极为重要的自然胶体之一, 是重金属、有机物等污染物发生吸附、分配和络合作用的活性物质。长江下游 13 个点位的有机质含量范围为 0.62% ~ 2.21%。测定的重金属除 Co 和 Cr 外均和有机质含量呈正相关, 但未达到显著相关。除 Pb、Hg 与个别重金属的相关性不显著 ($r < 0.553$) 外, Cr、Cu、Ni、Zn、Mn 和 As 各元素之间都具有良好的相关性。尤其是 Zn—Ni ($r = 0.936$), Cr—Ni ($r = 0.913$), 相关性极其显著。说明这些元素的来源和在沉积物中的分布具有相似性。也进一步证实长江下游沉积物中重金属主要来源于自然释放。

2.2 重金属醋酸提取态的浓度分布

醋酸提取态为水溶态、可交换态和碳酸盐结合态。水溶态和可交换态的金属在中性条件下可释放出来, 碳酸盐结合态在酸性条件下容易释放, 因此醋酸提取态生物可利用性高, 易对环境产生风险。实验中, Cr、Pb、Ni 和 Co 的醋酸提取态占总量的百分比平均值 $< 10%$; Cu 和 Zn 稍高, 为 $10% \sim 20%$; Mn 最高, 平均值为 $52%$ 。因此长江下游沉积物中, 除 Mn 外, Cr、Pb、Ni 和 Co 等金属均较难进入水体。Cu、Zn 在长江下游沉积物中质量比较高, 且醋酸提取态所占比例也较大, 说明该地区 Cu、Zn 存在潜在的生态风险, 特别是在靖江区域 (L4)。另外我国是仅次于欧洲和北美洲的第三大酸雨区, 酸雨可能导致江水 pH 值降低, 从而增加碳酸盐结合态金属释放的可能性。

重金属 BCR 醋酸提取态和有机质相关系数矩

阵见表 2。

表 2 重金属 BCR 醋酸提取态和有机质相关系数矩阵^①

元素	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Co	1.000						
Cr	-0.290	1.000					
Cu	-0.142	0.534	1.000				
Ni	0.129	0.343	-0.237	1.000			
Pb	0.648	-0.101	0.173	0.013	1.000		
Zn	0.015	0.276	0.509	0.349	0.508	1.000	
Mn	0.609	0.014	0.512	-0.357	0.464	0.050	1.000
TOC	0.498	0.064	0.122	0.620	0.596	0.725	0.212

① 显著相关 0.553 (95%), 极显著相关 0.684 (99%)。

有机质的含量与重金属在水环境中的行为存在密切关系。在实验中, 底泥中的有机质和重金属的醋酸提取态均为正相关, 其中 Zn 与有机质为显著正相关 ($r = 0.725$, $n = 13$), 这说明沉积物中的有机质对重金属的生物有效性有重要影响。但由表 2 相关系数矩阵中可以看出, 各元素的醋酸提取态之间的相关性较小, 与重金属全量不同。

3 结语

长江下游表层沉积物中的重金属 (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Hg 和 As) 主要来源于地壳元素的自然释放, 监测结果表明其含量受到人为活动的影响。总体特征显示长江江苏段的重金属质量比普遍高于入海口上海段。位于悬浮物易沉降地区的靖江采样点呈现多种重金属的复合污染。在长江下游沉积物中 Cu 和 Zn 质量比较高, 且醋酸提取态所占比例较大, 存在潜在的生态风险。全量重金属之间总体上具有良好的相关性, 但其醋酸提取态之间相关性较小。

目前长江下游沉积物中重金属质量比普遍接

近背景值, 若不加控制过量地向长江排放污水, 当重金属元素的富集超过环境自净能力时, 将破坏长江生态系统, 危害人类的生存和发展^[11]。

[参考文献]

- [1] 朱圣清, 臧小平. 长江主要城市江段重金属污染状况及特征 [J]. 人民长江, 2001, 32(7): 23-25
- [2] 王海, 王春霞, 王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析 [J]. 环境化学, 2002, 21(5): 430-435
- [3] ARUNACHALAM J, EMONS H, KARSNODEBSKA B, et al. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples [J]. The Science of the Total Environment 1996(181): 147-159
- [4] 冯素萍, 高连存, 叶新强. 河流底泥沉积物分子形态综合分析 [J]. 环境科学研究, 2003, 16(3): 27-30
- [5] 臧小平, 郭利平, 陈宏章, 等. 长江干流水底沉积物中十二种金属元素的背景值及污染状况的初步探讨 [J]. 中国环境监测, 1992, 8(4): 18-20
- [6] 孟翊, 刘苍宇, 程江. 长江口沉积物重金属元素地球化学特征及其底质环境评价 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(3): 37-43
- [7] 陈沈良, 周菊珍, 谷国传. 长江河口主要重金属元素的分布和迁移 [J]. 广州环境科学, 2001, 16(1): 11-13
- [8] TOKALIDGLU S, KARTAL S, ELCIL. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure [J]. Analytica Chimica Acta 2000(413): 33-40
- [9] LU X Q, WERNER J, YOUNG T M. Geochemistry and bioavailability of metals in sediments from northern San Francisco Bay [J]. Environment International 2005(31): 593-602
- [10] CHEN Z Y, SAITO Y, KANA I Y, et al. Low concentration of heavy metals in the Yangtze estuarine sediments: China a diluting setting [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2004 (60): 91-100
- [11] 曾丽璇, 陈桂珠, 余日清, 等. 水体重金属污染生物监测的研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(3): 12-15

• 征订启事 •

欢迎订阅 2007 年《中国无机分析化学文摘》

《中国无机分析化学文摘》经国家科委批准, 1984 年创刊, 公开发行 (刊号 ISSN 1003-5249/CN 11-1835/06)。本刊以文摘、简介及题录形式报道国内公开发行的有关无机分析化学的期刊 300 余种及各种会议论文集、新标准、新书目等, 年收录文献 3 000 篇左右, 栏目分为: 一般问题、重量法与滴定法、光度法、电化学分析、光谱分析、色谱分析、物相分析、气体分析、活化分析、质谱分析、分离方法、贵金属分析专栏等十二大类。

本刊 2007 年出版四期 (季刊) 及 2007 年度主题与作者索引一本, 大 16 开, 每期 120 页左右, 定价 14.00 元, 全年订费为 70.00 元 (含邮费)。

地址: 北京市西直门外文兴街 1 号 北京矿冶研究总院《中国无机分析化学文摘》编辑部

邮编: 100044 电话: (010) 68342279