

石梁河水库表层沉积物重金属含量与污染研究

孟红明, 张振克, 田海涛

(南京大学 海岸与海岛开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要: 沉积物重金属含量常被作为水环境质量的重要指标之一。本研究通过探讨石梁河水库表层沉积物粒度及重金属含量的分布特征, 简要分析了其主要来源, 并采用 Hakanson 潜在生态风险指数法对水库表层沉积物中 5 种重金属进行生态风险评价。结果表明, 石梁河水库表层沉积物的粒度与金属元素的变化规律遵从“粒控效应”, 库区金属元素的含量数据显示 V 的浓度最高, 而 As 的浓度最低; 用 Al 校正后发现水库表层重金属元素主要为自然来源, 但同时受到人类活动影响; 生态风险评价结果显示单一重金属生态风险系数均小于 40, 所有样点的潜在生态风险指数均小于 150, 说明水库表层沉积物均处于轻微的生态风险等级, 各种重金属元素的生态风险由强到弱顺序为 As、Pb、Cu、Cr、Zn。

关键词: 石梁河水库; 重金属; 沉积物; 风险评价

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0721-05

Contents and Contamination of Heavy Metals in the Surface Sediments of Shilianghe Reservoir

MENG Hong-ming, ZHANG Zhen-ke, TIAN Hai-tao

(Key Laboratory of Coast and Island Development of MOE, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Heavy metal is often regarded as one of important indicators for water environment quality. Based on analyses of distribution of grain sizes and metal elements concentration in the surface sediments of Shilianghe reservoir, the source was investigated, and risk assessment of five heavy metals was conducted by using method of Hakanson potential ecological risk index. The results showed that relationship between material size and heavy metals followed the regularity of “grain size control”, the concentration of V was the highest and that of As was the lowest. Aluminum-normalized values of heavy metal elements revealed the main source was from nature, meanwhile influenced by human activities. The ecological risk factor for single heavy metal was below 40 and the potential ecological risk index under 150, indicating the risk of heavy metals was minor, and the ecological risk of five heavy metals was in the order: As>Pb>Cu>Cr>Zn.

Keywords: Shilianghe reservoir; heavy metals; sediment; risk assessment

重金属是广泛存在于自然界的元素, 研究某地区重金属元素在沉积物中的含量和分布, 可以揭示重金属元素在该区的富集程度, 显示该地区的污染情况, 进而对水资源保护及开发利用、区域经济发展等具有重要意义^[1]。水体中的重金属大多吸附于悬浮颗粒, 在水动力的作用下搬运, 当其负荷量超过搬运能力时便沉降进入沉积物, 使沉积物中的重金属分布呈明显的规律性^[2,3]。但被水底沉积物吸附的重金属又可通过一系列物理、化学和生物过程而释放出来, 导致水环境的“二次污染”^[4]。研究重金属的形态分布及变化规律

有助于了解沉积物中重金属元素的地球化学演化特征及潜在的环境效应^[5], 进而探讨流域或库区周围人类活动与自然环境相互作用的过程, 评价环境现状, 预测其演变趋势^[6,7]。

石梁河水库位于新沭河干流中游, 地处江苏赣榆、东海两县南北边界的结合部, 西临山东省临沭县, 东距连云港市区约 35 km, 1971 年沂沭河洪水东调分流后, 水库集水面积由 5 278 km² 增至 15 365 km², 总库容 5.31 亿 m³, 是一座集防洪、蓄水、灌溉、发电等综合利用的多功能大型水库。20 世纪 90 年代以来, 水库上游沿线兴建了大量企业, 且沿库居住人口的急剧上升等因素, 水库水质恶化, 致使水库病态发展, 对周边环境造成一定的负面影响。本文以水库水边线附近沉降物为研究对象, 通过分析表层样沉积物粒度及重

收稿日期: 2007-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(40471128)

作者简介: 孟红明(1979—), 男, 山西临汾人, 硕士, 助理工程师, 从事海洋地质研究。E-mail: mhm@tom.com

金属含量的分布特征,探讨了金属元素的来源,并利用潜在生态危害指数法评价了水库重金属污染程度,据此对水库的保护及开发利用提供一些科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2005年7月于石梁河水库枯水期在水边线附近采取27个表层样(1~3 cm),分为4个区域:库岸东区(1~6),库岸南区(7~14),入库口区(15~20),库岸北区(21~27)。具体采样位置如图1,样品装入聚乙烯袋中密封储存直接带回室内,用于元素、粒度分析。

1.2 样品测定

沉积物地球化学元素由南京大学分析中心用瑞士ARL公司制造的X射线荧光光谱仪(X-Ray Fluorescence Spectrometer)分析获得。样品粒度分析采用英国Malvern公司的Mastersizer2000激光粒度分析仪。

2 结果与讨论

2.1 粒度及金属元素含量变化特征

粒度分析(表1)结果表明,表层沉积物以粉砂和

粘土为主,含量为65%~100%,4个区域粒度变化按照由粗到细的顺序为:入口区、北区、南区、东区。从水动力学的角度分析,上游物质被新沭河输运至水库时,在入口区水动力较强,细颗粒物被搬运至库中心或坝前;水库北区受新沭河和穆瞳河两者的影响,且新沭河的水动力较强,再加上人为活动的影响(如围垦)而造成目前该区地面形状呈略偏的“V”字型,致使该区的颗粒较粗;水库南区水动力较弱,细颗粒物容易沉积;库东区距离入口区较远,水动力弱,大量的粉砂及粘土颗粒沉积,即便水库泄洪,因与主洪道口距离长,环境整体较稳定,所以颗粒较细。

库区金属元素的含量数据显示,V的浓度最高,介于 $72\sim 95\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,而As的浓度最低,其最高值仅为 $15.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各区金属元素的浓度大小顺序均为:V、Cr、Zn、Pb、Cu、As。但将各金属含量与世界平均水平比较,发现水库表层沉积物中的Zn、Cu、Cr平均含量均低于世界平均水平($127、32、71\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[8];与太湖底泥中重金属的浓度^[9]相比,水库表层沉积物中As和Cr的浓度明显较高,而其他金属元素含量均低于后者。

总体上粒度与金属元素的变化规律遵从“粒控效

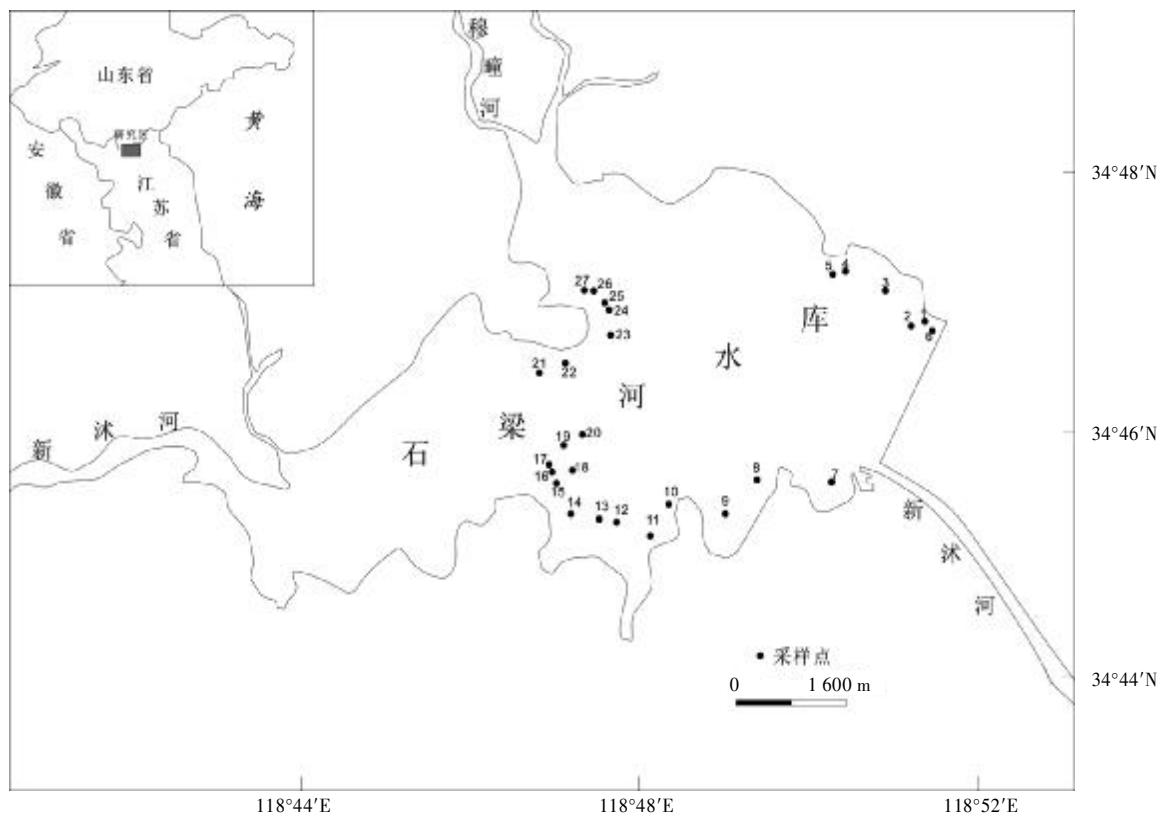


图1 采样点位置图

Figure 1 Map of the sampling sites

表 1 水库各区域表层沉积物粒度及金属含量浓度分布特征

Table 1 The distribution of grain sizes and metal elements concentration of surface sediments in different regions

		<4 μm/%	4~16 μm/%	16~64 μm/%	Al/mg · kg ⁻¹	As/mg · kg ⁻¹	Pb/mg · kg ⁻¹	Zn/mg · kg ⁻¹	Cu/mg · kg ⁻¹	Cr/mg · kg ⁻¹	V/mg · kg ⁻¹
库岸东区	1	19.0	41.9	38.9	17.4	12.8	34.2	79.1	33.0	82.0	109.3
	2	13.0	30.6	38.0	13.1	21.2	44.2	43.5	23.9	61.5	98.6
	3	16.1	30.4	38.0	15.6	13.0	32.8	68.2	29.3	71.2	97.9
	4	15.6	31.1	42.8	13.1	11.6	28.6	41.2	21.1	54.5	78.5
	5	14.2	32.8	37.2	12.5	15.4	39.7	36.4	18.3	57.1	86.9
	6	15.2	36.6	45.0	15.0	9.5	31.7	60.8	27.3	66.4	93.6
	均值	15.5	33.9	40.0	14.5	13.9	35.2	54.9	25.5	65.5	94.1
库岸南区	7	12.3	33.1	42.0	13.8	13.6	25.3	50.2	23.0	59.8	79.7
	8	13.5	31.9	43.8	13.8	14.4	22.1	45.0	22.1	56.0	73.1
	9	13.6	32.7	49.1	14.3	12.8	28.4	55.6	25.4	63.1	83.5
	10	12.0	28.7	48.6	14.8	18.1	33.0	58.4	27.0	65.6	88.3
	11	13.5	30.6	43.1	13.9	25.5	42.0	51.5	25.8	66.4	95.6
	12	9.1	27.1	32.0	12.3	8.6	21.4	28.1	14.6	46.0	62.8
	13	13.4	31.4	39.0	14.6	17.7	29.6	62.1	28.1	63.0	85.2
库岸北区	14	12.7	32.2	49.5	15.7	16.0	35.5	79.2	32.9	71.6	93.1
	均值	12.5	31.0	43.4	14.2	15.9	29.7	53.8	24.9	61.4	82.7
入库口区	15	10.5	28.4	29.6	13.5	12.9	26.1	47.6	22.1	54.6	75.8
	16	12.4	34.1	47.7	14.7	17.5	33.8	76.3	34.5	66.3	87.4
	17	8.2	21.9	34.6	13.6	6.0	23.0	44.5	20.7	55.8	72.5
	18	10.0	26.6	46.2	13.7	9.5	26.5	54.5	23.4	56.9	76.3
	19	10.1	28.2	50.9	13.8	12.4	30.2	61.8	27.5	61.8	81.8
	20	11.8	29.4	52.8	15.2	16.4	33.6	80.2	35.6	70.9	93.2
	均值	10.5	28.1	43.6	14.1	12.4	28.9	60.8	27.3	61.1	81.2
库岸东区	21	12.8	32.7	41.6	13.1	7.9	29.2	48.5	22.2	56.8	71.6
	22	11.6	32.7	47.5	12.1	13.6	29.3	45.2	22.0	55.2	75.4
	23	13.0	28.5	34.9	11.3	16.3	33.6	28.0	15.0	55.0	81.8
	24	9.5	25.1	53.1	12.5	12.0	25.8	38.2	19.3	53.9	74.5
	25	10.4	26.3	47.3	12.3	8.5	17.0	30.6	16.3	46.0	65.9
	26	11.2	27.4	40.7	12.0	8.2	22.9	23.6	17.2	51.4	67.7
	27	9.5	25.8	50.9	12.3	8.2	22.5	39.2	20.4	52.8	70.0
库岸北区	均值	11.1	28.4	45.1	12.2	10.7	25.8	37.5	18.9	53.0	72.4

应”,这与赵一阳等^[10]、张晓东等^[11]的研究结果较为一致。Al 元素与粒度变化规律相似,尤其随粒度趋细两者吻合程度增高;其他金属元素的变化则与 Al 相似。

2.2 表层沉积物中金属元素来源分析

对重金属含量进行校正,可减小因自然过程引起的沉积物中重金属含量的波动,定量描述人类活动的影响,以区分物质来源^[12]。Al 用于沉积物重金属浓度校正的方法已被广泛采用^[13,14],因 Al 在天然水中不易溶解,迁移能力小,且沉积物中重金属元素与 Al 具有一致的变化趋势,当沉积物元素来源发生变化后,部分元素变化趋势将发生改变^[15],所以本文用 Al 作为参考元素是合适的。

已有的研究表明人类活动会增加沉积物中重金属元素的含量,如农业活动会增加 Cd、Cu、Zn 的输入,生活

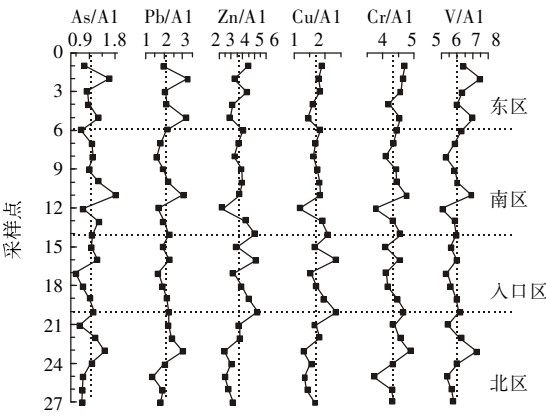


图 2 表层沉积物重金属元素经 Al 校正后分布

Figure 2 Aluminum-normalized profiles of heavy metal elements in surface sediments

污水会增加 Ag、Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 的输入,Pb 的增加主要来自燃料的燃烧^[16]。由图 2 可知,表层沉积物金属元素校正值均小于对应背景值的校正值(As/Al: 1.69,Pb/Al: 3.93,Zn/Al: 10.74,Cu/Al: 3.51,Cr/Al: 10.11,V/Al: 13.2),表明其来源主要受自然作用支配。从水库各区域看,库岸东区金属元素中 Pb、Cr、V 校正值曲线在均值线右侧,说明有一定程度的富集,其中可能有人类活动的影响,而 As、Zn、Cu 的校正值曲线变化稳定,显然来源受自然作用支配;库岸南区和北区各金属元素与 Al 的比值变化不大,其来源受自然作用支配;入口区中 Zn 和 Cu 校正值高于均值,表明受人类活动的影响。根据对水库上游沿线的调查发现,20 世纪 90 年代以来,其上游新沭河流域兴建了大量的小化工、橡胶、造纸、食品、农药、化肥、玻璃、有色冶炼、制革、印染等污染企业,其中小化工、食品、造纸、农药、玻璃、制革等工业生产排放的污水可促进 As 和 Pb 的富集;有色冶炼、印染等企业排放的污水可引起 Cu、Zn、Cr 污染。因此人类活动的影响对库区金属的富集有一定的贡献。

2.3 水库表层沉积物重金属污染评价

近些年来,从沉积学角度对重金属污染及其环境风险的研究备受关注^[17-19],方法有地积累指数法、污染负荷指数法、潜在生态危害指数法及回归过量分析法等。其中潜在生态风险指数法由瑞典科学家 Håkanson^[20]提出,不仅能反映沉积物中单一污染物的环境影响,而且可反映多种污染物的综合效应,并可定量计算出潜在的风险程度,该方法已广泛应用于海洋及河流沉积物中重金属的潜在生态风险评价^[21,22]。

根据此方法,某区域沉积物中第 i 种金属的潜在生态风险系数 E_r^i ,多种金属的潜在生态风险指数 R_i 计算公式分别为:

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_r^i / C_n^i$$

$$R_i = \sum E_r^i = \sum (T_r^i \cdot C_r^i / C_n^i)$$

式中: C_n^i 为表层沉积物重金属 i 实测值; C_n^i 为沉积物中重金属 i 的背景值; T_r^i 为重金属 i 的毒性系数,反映其毒性水平和生物对其污染的敏感程度,常见的几种金属生物毒性系数值: As(10)>Pb(5)、Cu(5)>Cr(2)>Zn(1)。

其中采用全球工业化以前沉积物中重金属最高值和石梁河地区棕壤的背景值作为参考值,选取 As、Pb、Zn、Cu、Cr 等 5 种主要重金属,并结合重金属生态危害程度的划分标准^[23](表 2)对水库进行评价。

表 2 沉积物中重金属生态危害程度划分标准

Table 2 Criteria for degrees of the ecological risk of heavy metals in sediments

潜在生态系数/指数	生态危害程度
$E_r^i < 40$ 或 $R_i < 150$	轻微
$40 \leq E_r^i < 80$ 或 $150 \leq R_i < 300$	中等
$80 \leq E_r^i < 160$ 或 $300 \leq R_i < 600$	强
$160 \leq E_r^i < 320$ 或 $600 \leq R_i$	很强

评价结果(表 3)显示,以全球工业化前沉积物中重金属最高值或石梁河地区棕壤的背景值为参比,石梁河水库所有采样点的潜在生态风险指数 R_i 均小于 150,处于轻微的生态风险等级,基本无潜在的生态风险影响。各区域相比较,东区和南区相对风险指数较高且相当,入口区略低,北区最低。各种重金属相比较,风险系数都小于 40,均处在轻微生态风险程度。在分析的 5 种重金属中,尽管 As 的浓度含量相对较低,但由于其毒性系数高,比其他重金属表现出更强的生态风险,此 5 种重金属在各区域的生态风险顺序一致为: As>Pb>Cu>Cr>Zn。因此,目前石梁河水库表层重金属元素对环境有一定的负面影响,但还没有

表 3 水库表层沉积物中各区重金属生态风险系数(E_r^i)及潜在生态风险指数(R_i)

Table 3 The values of ecological risk factor and potential ecological risk index of heavy metals in surface sediments

	E_r^i					R_i	E_r^i					R_i
	As	Pb	Zn	Cu	Cr		As	Pb	Zn	Cu	Cr	
背景值	10.8	25.1	68.5	22.4	64.5		15.0	25.0	80.0	30.0	60.0	
东区	12.89	7.01	0.80	5.69	2.03	28.42	9.28	7.04	0.69	4.25	2.18	23.43
南区	14.67	5.91	0.78	5.55	1.91	28.82	10.56	5.93	0.67	4.14	2.05	23.36
入口区	11.52	5.75	0.89	6.10	1.89	26.15	8.29	5.77	0.76	4.55	2.04	21.41
北区	9.87	5.13	0.55	4.22	1.64	21.42	7.11	5.15	0.47	3.15	1.77	17.65
均值	12.33	5.92	0.75	5.36	1.86	26.22	8.88	5.94	0.64	4.0	2.00	21.46

注: * 表示以工业化前沉积物最高背景值为参比; ** 表示以水库棕壤背景值为参比; 背景值的单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

造成污染,其中As的生态风险系数偏高,必须引起重视。

3 结论

(1)石梁河水库表层沉积物的粒度与金属元素的变化规律遵从“粒控效应”。库区金属元素的含量数据显示V的浓度最高,而As的浓度最低,各区金属元素浓度大小顺序均为:V、Cr、Zn、Pb、Cu、As。

(2)通过用Al校正后发现水库表层重金属元素主要为自然来源,但同时受到人类活动影响,如水库上游沿线兴建大量企业所排放的污水对各金属元素的富集具有一定贡献。

(3)以Häkanson提出的潜在生态风险指数法对石梁河水库表层沉积物进行生态风险评价,结果显示处于轻微的生态风险等级,即对环境有轻微的生态风险影响。其中As的生态风险系数相对偏高,各种重金属元素的生态风险顺序为:As>Pb>Cu>Cr>Zn。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Dexter K S, Ward N I. Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway storm water[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 334-335: 271-277.
- [3] 曾海鳌,吴敬禄. 近50年来抚仙湖重金属污染的沉积记录[J]. 第四纪研究, 2007, 27(1): 128-132.
- [4] Vallee B L, Ulmer D D. Biochemical effects of mercury, cadmium and lead[J]. *Annual Review of Biochemistry*, 1972, 41: 92-108.
- [5] 刘恩峰,沈 吉,刘兴起,等. 太湖MS岩芯重金属元素地球化学形态[J]. 地球化学, 2004, 33(6): 602-610.
- [6] 张丽洁,王 贵,姚 德,等. 近海沉积物重金属研究及环境意义[J]. 海洋地质动态, 2003, 19(3): 6-9.
- [7] 王晓辉,邹欣庆,于文金. 江苏王港海岸带沉积物重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 784-789.
- [8] 李莲芳,曾希柏,李国学,等. 北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价[J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 289-297.
- [9] 向 勇,缪启龙,丰江帆. 太湖底泥中重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 南京气象学院学报, 2006, 29(5): 700-705.
- [10] 赵一阳,鄢明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [11] 张晓东,翟世奎,许淑梅,等. 长江口外缺氧区沉积物中氧化还原敏感性元素的“粒控效应”[J]. 中国海洋大学学报, 2005, 35(5): 868-874.
- [12] 刘素美,张 经. 沉积物中重金属的归一化问题——以Al为例[J]. 东海海洋, 1998, 16(3): 48-55.
- [13] Din Z. Use of aluminum to normalize heavy metals data from the estuarine and coastal sediments of the strait of Melaka[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1992, 24: 484-491.
- [14] Zhang J, Huang W W, Martin J M. Trace metals distribution in Huanghe estuary sediments[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1988, 26: 499-516.
- [15] Chih-An Huh. Fluxes and budgets of anthropogenic metals in the Santa Monica and San Pedro Basins off Los Angeles review and reassessment [J]. *The Science of Total Environment*, 1996, 179: 47-60.
- [16] Soto-Jimenez M, Paez-Osuna F, Ruiz-fernandez A C. Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California)[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 125(3): 423-432.
- [17] Caeiro S, Costa M H, Ramos T B, et al. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment—An index analysis approach[J]. *Ecological Indicators*, 2005, 5: 151-169.
- [18] Outridge P M, Stem G A, Hamilton P B, et al. Trace metal profiles in the varied sediment of an Arctic lake[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(20): 4881-4894.
- [19] 刘文新,李向东. 深圳湾水域中重金属在不同相间的分布特征[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 305-309.
- [20] Häkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control—A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14: 975-1001.
- [21] Pekey H, Karakas D, Ayberk S, et al. Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of Izmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48: 946-953.
- [22] 王胜强,孙津生,丁 辉. 海河沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境工程, 2005, 23(2): 62-65.
- [23] 陈静生,周家义. 中国水环境重金属研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 168-170.

致谢: 南京大学海岸与海岛开发教育部重点实验室李彦明帮助室内实验操作,丁海燕和丁艳峰协助野外工作,在此表示感谢!