

三峡库区重庆段重点水域沉积物中重金属污染现状及源解析^{*}

李新宇, 吴庆梅, 叶 翠, 孙秀萍, 张晓岭

(重庆市环境监测中心, 有机污染物环境化学行为与生态毒理重庆市重点实验室 重庆 401147)

摘要:【目的】通过对三峡库区重点水域沉积物中重金属的监测研究, 探清受测水体沉积物中重金属污染状况, 评价沉积物潜在风险, 解析重金属来源。【方法】采用方差分析、相关性分析、聚类分析等统计分析方法和主成分分析方法, 对监测结果进行评价。【结果】沉积物中含 Cd 量和含 Mn 量的范围分别为 $0.016 \sim 1.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $380.27 \sim 2191.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其他 6 种重金属的含量范围为 $3.33 \sim 255.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。地累积指数表明, 重金属累积程度从大到小顺序为 Mn, Cd, Cu, Zn, Pb, As; Cr 和 Ni 基本处于自然状态。【结论】沉积物中重金属的潜在生态风险整体较低, 仅朱沱断面处于中度风险状态。但生态风险随水流方向呈逐渐升高趋势, 至化工园区下游断面沉积物污染指数最高值达到(4.3); 嘉陵江干流沉积物重金属生态风险明显低于长江干流断面, 表明其中重金属主要来源于自然背景。

关键词: 三峡库区; 沉积物; 重金属; 风险评价; 来源分析

中图分类号: X131.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2017)02-0036-06

重金属污染物具有特异生化毒性、持久性、生物蓄积性、迁移性等特点, 对生态系统和人体健康的危害具有极大的隐蔽性、长期性、广泛性和不可逆性等, 因此被公认为影响人类健康与生存的重要环境问题之一^[1]。

水体沉积物作为水生生态系统的重要组成部分, 是包括重金属在内众多污染物的源和汇。重金属进入水体后通过吸附、沉降等作用蓄积到沉积物中, 同时沉积物中蓄积的重金属等污染物又易于解析扩散到水体中, 导致二次污染和污染的迁移, 沉积物重金属污染具有滞后性、累积性和区域性等特点^[2-3]。沉积物监测不仅可以掌握重金属污染种类、污染浓度、污染范围等现状特征, 解析其中污染来源、迁移路径, 而且结合水文学等特点, 还能够预测相关污染未来发展趋势, 有助于评价和控制水质污染, 具有重要意义。三峡库区 175 m 蓄水后, 水流进一步减缓, 顶托滞流, 污染物稀释扩散效应降低, 沿江城区岸边污染可能呈加重趋势^[4]。因此, 本研究通过对三峡库区长江、嘉陵江入境断面、饮用水源地和重点工业园区影响断面沉积物中典型重金属存在水平及空间分布特征开展监测研究, 评价生态风险, 并对污染来源进行初步解析, 以期管理部门针对性制定重金属污染防治对策和建立重金属预警监测平台提供关键技术支撑。

1 研究方法

1.1 样品采集与处理

本研究共设置 9 个监测断面, 大致分为 3 类: 一是饮用水源地, 二是入境断面, 三是重点工业园区监控断面, 每个断面设置左、右 2 个采样点, 每个采样点采 3 个子样组成 1 个混合样, 断面位置和详细信息分别见图 1 和表 1 所示。9 个断面共采集 18 个表层(0~10 cm)沉积物样品, 其中各断面沉积物重金属浓度为左、右两点位浓度的平均值。样品采集后用干净聚乙烯瓶盛装, 并及时送至实验室, 自然风干, 研磨过 100 目尼龙筛, 装袋保存。HNO₃-HF-HClO₄ 密闭消解法处理沉积物样品, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析 Cu, Mn, Ni, Zn, Cr, Pb 和 As; Cd 的测定采用电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP-MS)。

每批样品在实验室进行处理时, 均带实验室空白样品, 空白实验结果显示, 实验室未受到目标物污染。样品

* 收稿日期: 2016-05-10 网络出版时间: 2017-03-13 11:07

资助项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2012ZX07104-003)

第一作者简介: 李新宇, 男, 高级工程师, 研究方向为环境现场及应急监测、分析, E-mail: lixinyu19790106@126.com; 通信作者: 张晓岭, 高级工程师, E-mail: 114621014@qq.com

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20170313.1108.038.html>

加做 10% 的平行样品,平行样品结果显示方法精密度(90%~110%)均在质控范围内。10% 的加标样品结果显示,方法准确度(85%~110%)均在质控范围内。

1.2 研究方法

采用方差分析、相关性分析、聚类分析等统计分析方法和主成分分析方法,定量描述、比较三峡库区沉积物中重金属赋存特征,识别重金属的来源。采用 Pearson 相关系数来衡量样品中重金属的相关关系。在相关分析基础上,采用主成分分析对库区沉积物中重金属含量指标进行归纳、评价。数据统计采用 SPSS 15.0 软件进行。

本研究采用 Müller 提出的地累积指数(X_{Igeo}),结合流域沉积物中重金属存量评价单个重金属污染累积程度^[5-6]。计算公式为:

$$X_{Igeo} = \log_2(Y_{Cn}/1.5Z_{Bn})$$

式中, Y_{Cn} 是某元素在沉积物中的存量, Z_{Bn} 为该元素在沉积物中的地球化学背景值。

地累积指数 X_{Igeo} 将污染程度分为 7 级($X_{Igeo} < 0$ 表示无污染, $0 \leq X_{Igeo} \leq 1$ 表示轻度污染, $1 < X_{Igeo} \leq 2$ 表示中度污染, $2 < X_{Igeo} \leq 3$ 表示较重污染, $3 < X_{Igeo} \leq 4$ 表示重污染, $4 < X_{Igeo} \leq 5$ 表示超重污染, $5 < X_{Igeo} \leq 6$ 表示极重污染),三峡库区重庆段沉积物背景值如表 2 所示^[7-8]。

用沉积物污染指数(X_{SPI})对表层沉积物中的重金属污染潜在生态风险进行评价^[4]。计算公式为:

$$X_{SPI} = \sum(Y_{Cn}/Z_{Bn} * T) / \sum T,$$

其中, Y_{Cn} 表示重金属实际测定含量, Z_{Bn} 表示三峡库区重庆段背景值, T 表示生态风险毒性。依据 Hakanson^[9]提出的重金属毒性水平,得出 8 种重金属毒性效应值 T ,分别为 Cr(2)、Cu(5)、Mn(1)、Ni(2)、Pb(5)和 Zn(1)、As(10)和 Cd(40)^[9]。 X_{SPI} 沉积物重金属生态风险分级为自然状态($0 < X_{SPI} \leq 2$),低风险($2 < X_{SPI} \leq 5$),中度风险($5 < X_{SPI} \leq 10$),高风险($10 < X_{SPI} \leq 20$)和危险状态($X_{SPI} > 20$)。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中重金属污染水平及分布

两江干流 9 断面沉积物中重金属分布如图 2 所示。Cd 在沉积物中的含量最低,为 0.016~1.30 mg·kg⁻¹,其次为 As(3.33~15.77 mg·kg⁻¹);Mn 的含量最高,浓度范围高达 380.27~2 191.85 mg·kg⁻¹;Cu,Ni,Zn,Cr 和 Pb 等 5 种重金属的含量范围大体一致,总的为 15.55~255.05 mg·kg⁻¹。所有断面中 Mn 和 Zn 均超出了三峡库区重金属背景值(表 2),且均在重庆(长寿)化工园区下游断面达到最高值,分别是背景值的 8.8 倍和 3.6 倍。Cu,Cd,Cr,Pb,As 均只在 1 个断面的含量低于背景值,其中 Cu,Cd,Pb 和 As 为梁沱断面,Cr 为金子断面。Ni 在梁沱、金子和寸滩等 3 个断面的含量低于背景值。

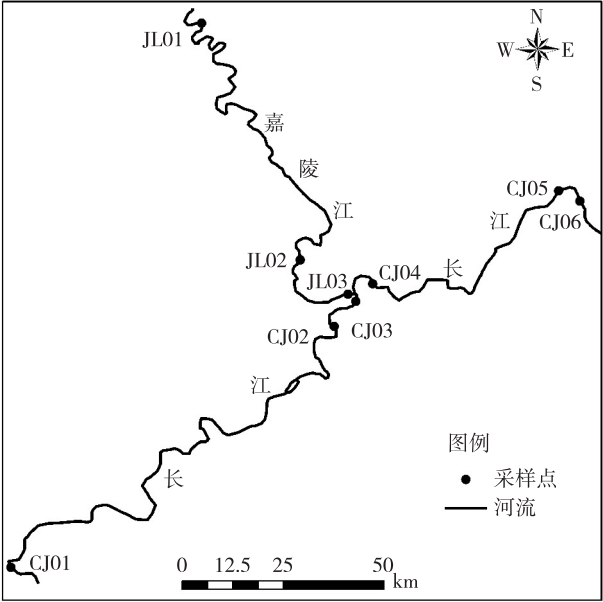


图 1 沉积物采样点位分布图
Fig. 1 Distribution of sediment sampling sites

表 1 沉积物采样点位信息
Tab. 1 Information for sediment sampling sites

断面编号	断面名称	所在区域	河流	监测点位		断面类型
				左	右	
CJ01	朱沱	永川区	长江	1	1	入境断面
CJ02	和尚山	九龙坡区		1	1	
CJ03	黄桷渡	南岸区		1	1	饮用水源地
CJ04	寸滩	南岸区		1	1	
CJ05	重庆(长寿)化工园区上游	化工园区		1	1	对照断面
CJ06	重庆(长寿)化工园区下游	化工园区		1	1	控制断面
JL01	金子	合川区	嘉陵江	1	1	入境断面
JL02	梁沱	江北区		1	1	饮用水源地
JL03	大溪沟	渝中区		1	1	饮用水源地

表 2 三峡库区沉积物中重金属背景值^[7-8]

Tab. 2 Heavy metals background contents of sediment in Three Gorges

重金属	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Ni	Cr	Mn
背景值/(mg·kg ⁻¹)	25	23.88	69.88	0.13	5.84	29.47	78.03	242.8

如图 2 所示,Cu,Mn,Ni,Zn,Pb 和 As 等重金属的分布趋势基本一致:一是两江未汇流前,除 Cu 在长江干流 3 个断面的含量顺流稍有升高趋势外,其他 5 种重金属的含量在各断面间均无明显变化;上述 6 种重金属在嘉陵江干流 3 个断面的含量沿水流呈凹形分布,中间梁沱断面的含量明显低于上游和下游断面的含量;长江干流断面的含量明显高于嘉陵江断面的含量。二是两江汇流后,6 种重金属在主城下游 3 个断面的含量沿水流方向升高趋势明显,至化工园区下游断面时含量达到最高值。且与对照断面(园区上游)相比,化工园区下游断面的 Cu,Mn,Ni,Pb 和 As 的含量升高明显。Cd 在长江入境断面(朱沱)的含量最高,两江汇流后,含量随水流方向呈降低趋势;与其他 6 种重金属一致的是,Cd 的含量在嘉陵江干流也低于长江干流。与其他重金属不同,Cr 在各断面间的含量无明显变化趋势。

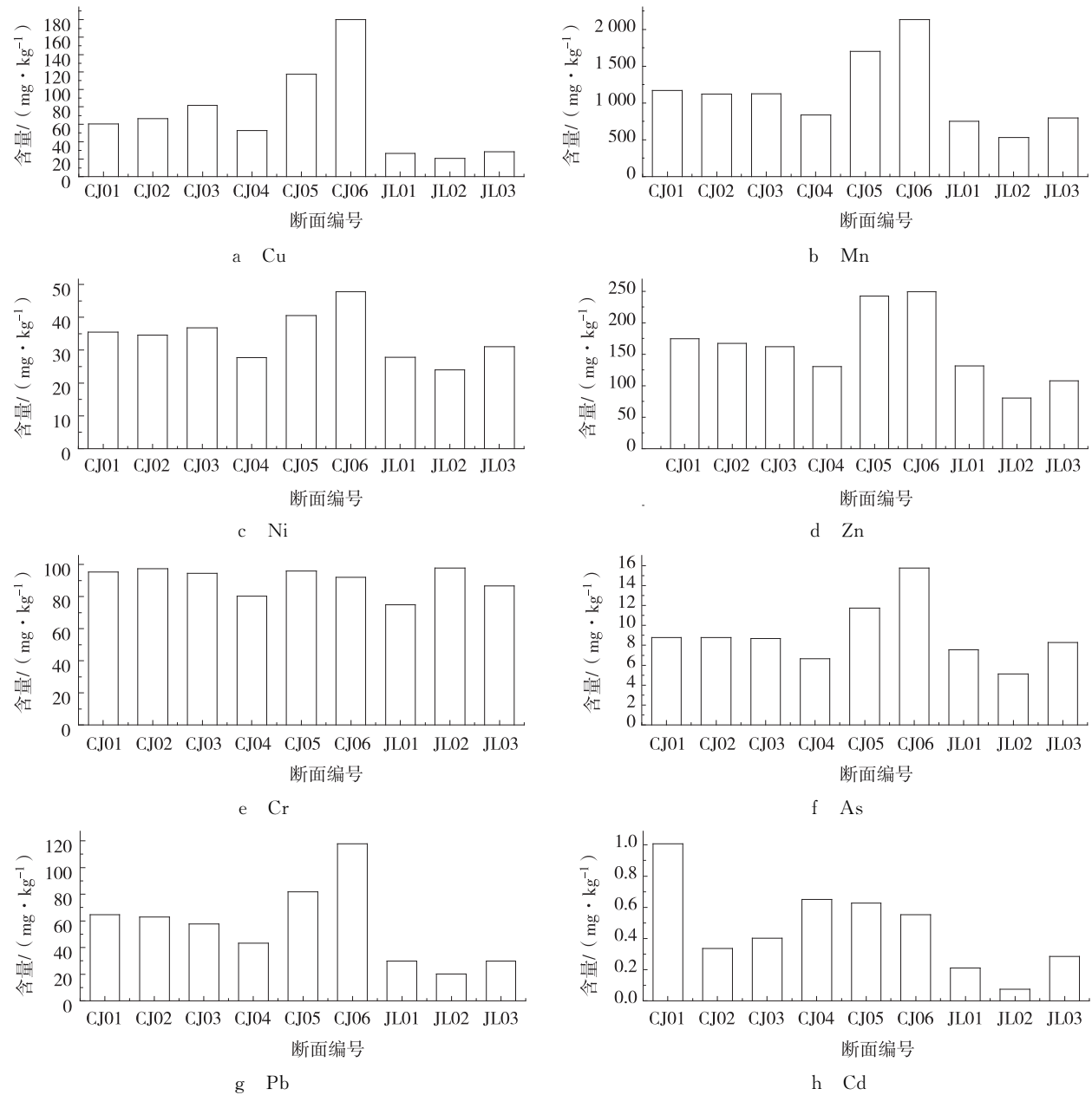


图 2 各断面沉积物中重金属分布

Fig. 2 Distribution of heavy metals in sediments from each section

2.2 沉积物重金属污染评价

各断面沉积物地累积指数评价结果如表 3 所示。从表 3 和表 4(其中数据是通过各污染级别的样品量分别占总样品量的百分比求得)可知,所有断面均不受 Cr 污染,仅化工园区下游断面受到 Ni 的轻度污染;Cu,Zn,Cd,Pb 和 As 的无污染比例分别为 38.1%,23.8%,23.8%,38.1%和 57.1%;所有研究断面均受 Mn 的污染,其中中度和较重污染分别为 57.1%和 23.8%,而较重污染主要分布于化工园区上游和化工园区下游;Cu 和 Cd 中度污染以上的比例分别为 33.3%和 52.4%,其中较重污染比例分别为 14.3%和 19.0%;Zn 和 Pb 的中度污染比例分别为 33.3%和 28.6%,轻度污染比例分别为 42.9%和 33.3%;各研究断面受到了 As 的轻度污染,所占比例为 42.9%,主要分布于化工园区上游和化工园区下游。

总体上,各研究断面 Mn 污染最严重,其次是 Cd 和 Cu,累积程度从大到小顺序为 Mn,Cd,Cu,Zn,Pb,As;Cr 和 Ni 基本处于自然状态。除 Cd 的累积程度最高断面为朱沱外,Mn,Cu,Zn,Pb,As 和 Ni 等在化工园区下游断面的累积程度均为最高,这表明该断面可能受到了化工园区的重金属污染。

根据沉积物中重金属含量及它们的生态潜在毒性,评价沉积物中重金属生态风险,如图 3 所示。本研究断面沉积物重金属的潜在生态风险整体水平较低,仅朱沱断面处于中度风险,这主要是因该断面 Cd 的含量最高,而 Cd 的生态风险毒性最高的缘故所致。长江干流其他断面虽处于低风险状态,但生态风险随水流方向呈逐渐升高趋势,化工园区下游断面时沉积物污染指数达到最高值(4.3);嘉陵江干流沉积物重金属生态风险明显低于长江干流断面,皆处于自然状态。与重金属浓度趋势一致,生态风险也顺水流方向呈凹形变化。

2.3 沉积物中重金属来源分析

2.3.1 相关性分析 对沉积物重金属进行相关性分析发现(表 5),重金属 Cu,Mn,Ni,Zn,Pb 和 As 两两之间具有统计学意义上的相关性($p<0.01$),这表明 6 种重金属在本研究断面中可能来自于相同污染源;Cd 与 Ni,Zn,Pb 也分别具有统计学意义上的相关性($p<0.05$),4 种重金属可能来源于相同污染源;Cr 仅与 Ni 具有统计学意义上的相关性($p<0.05$)。上述结果显示,Cu,Mn,Pb 和 As 可能主要来自于同一类污染源;Cr 由于污染程度较轻,可能主要来源于自然环境;Ni,Zn,Pb 等 3 类重金属的污染来源则相对复杂。

表 3 各断面沉积物中重金属的地累积指数

Tab. 3 The Igeo of heavy metals in sediment from each section

	Cu	Mn	Ni	Zn	Cd	Cr	Pb	As
CJ01	0.69	1.68	-0.32	0.74	2.37	-0.30	0.85	0.005 9
CJ02	0.82	1.62	-0.35	0.68	0.78	-0.27	0.81	0.002 5
CJ03	1.13	1.63	-0.26	0.63	1.04	-0.31	0.69	-0.016
CJ04	0.49	1.20	-0.67	0.32	1.74	-0.54	0.28	-0.40
CJ05	1.65	2.22	-0.13	1.21	1.69	-0.29	1.19	0.42
CJ06	2.26	2.55	0.11	1.25	1.50	-0.35	1.72	0.85
JL01	-0.50	1.04	-0.67	0.33	0.11	-0.65	-0.27	-0.21
JL02	-0.85	0.55	-0.88	-0.38	-1.40	-0.26	-0.83	-0.78
JL03	-0.39	1.13	-0.51	0.04	0.54	-0.44	-0.27	-0.082

表 4 重金属在各污染级别中所在比例

Tab. 4 The proportion of heavy metals in different pollution levels %

污染级别	Cu	Mn	Ni	Zn	Cd	Cr	Pb	As
无污染	38.1	—	90.5	23.8	23.8	100.0	38.1	57.1
轻度污染	28.6	19.0	9.5	42.9	23.8	—	33.3	42.9
中度污染	19.0	57.1	—	33.3	33.3	—	28.6	—
较重污染	14.3	23.8	—	—	19.0	—	—	—

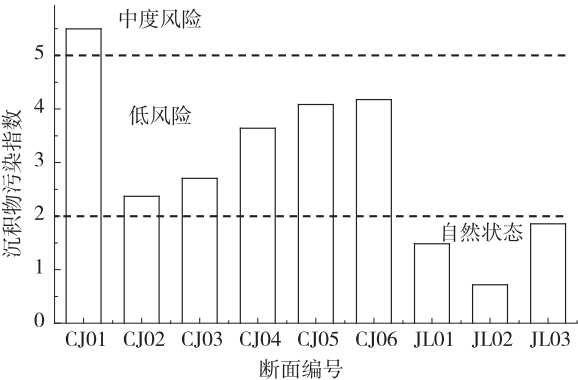


图 3 各断面沉积物的污染指数评价结果

Fig. 3 Sediment pollution index assessment results in sediment from each section

表 5 沉积物中重金属 Pearson 相关性分析
Tab. 5 Pearson correlation analysis of heavy metals in sediment from each section

	Cu	Mn	Ni	Zn	Cd	Cr	Pb
Mn	0.951(**)						
Ni	0.737(**)	0.883(**)					
Zn	0.795(**)	0.911(**)	0.879(**)				
Cd	0.259	0.414	0.557(**)	0.562(**)			
Cr	0.209	0.316	0.538(*)	0.324	0.413		
Pb	0.941(**)	0.965(**)	0.825(**)	0.908(**)	0.443(*)	0.241	
As	0.803(**)	0.919(**)	0.903(**)	0.904(**)	0.386	0.239	0.891(**)

注: ** 表示在 $p<0.01$ 水平上有统计学意义(两侧检验); * 表示 $p<0.05$ 水平上有统计学意义(两侧检验)。

2.3.2 因子分析 因子分析前,对本研究区沉积物样品进行 KMO 和 Bartlett 球形检验,检验结果分别为 0.768 和 234.293($df=28, p<0.01$),表明该因子分析有效。因子分析中提取的 2 个因子解释了总方差的 87.04%。从表 6 可知 8 种元素的因子载荷。As,Pb,Cu,Mn,Ni 和 Zn 在因子 1 上的载荷较高(均大于 0.79),其中相对于上述其他重金属,Ni 在因子 2 上的载荷也较高,为 0.532,说明两个因子对 Ni 都有较明显的影响;Cr 和 Cd 在因子 2 上的载荷较高,分别为 0.866 和 0.764;从地累积指数法分析的结果可知,三峡库区沉积物受 Mn,Cu,Zn,Pb,As 的污染较大,且在化工园区下游断面含量最高,因此因子 1 可以被视为“人为干扰因子”;

地累积指数法分析的结果显示,Cr 处于无污染状态,因此因子 2 可以被视为“自然因子”。地累积指数分析结果显示,Ni 在大部分断面处于无污染状态,仅在化工园区下游断面属于轻污染,这表明大部分断面沉积物中 Ni 的来源为环境背景等自然因素,同时部分断面工业污染因素的影响也比较明显;值得注意的是 Cd,地累积指数分析结果显示,Cd 在大部分断面处于中度污染状态,仅在 1 个断面处于无污染状态,却在因子 2(自然因素)的载荷较高,这表明它的来源主要受自然因素的影响,两种分析结果呈现矛盾现象。这可能与 Cd 在长江入境断面(朱沱)的含量明显最大有关。但 Cd 随水流方向未呈现明显的规律性变化,因此 Cd 的来源仍需要进一步深入研究。

3 结语

综上所述,嘉陵江断面沉积物中 Mn,Cd,Cu,Zn,Pb,As 和 Ni 等重金属的含量低于长江断面的含量;重金属地累积指数结果显示,重金属累积程度从大到小顺序为:Mn,Cd,Cu,Zn,Pb,As;Cr 和 Ni 基本处于自然状态;化工园区对沉积物中 Mn,Cu,Zn,Pb,As 和 Ni 等重金属累积可能有一定影响;各研究断面沉积物中重金属的潜在生态风险整体较低。其中,嘉陵江干流沉积物重金属生态风险明显低于长江干流断面;长江干流除入境断面(朱沱)外,其他各断面沉积物重金属生态风险随水流方向呈逐渐升高趋势。

参考文献:

[1] 江桂斌.持久性有毒污染物的环境化学行为与毒理效应[J].毒理学杂志,2005,19(3):179-180.

JIANG G B. Environmental chemical behavior and toxicological effects of persistent toxic pollutants[J]. Journal of Toxicology,2005,19(3):179-180.

[2] ZAUKE G P, BOHLKE J, ZYTKOWICZ R, et al. Trace

metals in tripton, zooplankton, zoobenthos, reeds and sediments of selected lakes in North-Central Poland[J]. International Review of Hydrobiology,1998,83(5-6):501-526.

[3] BORGMANN U. Methods for assessing the toxicological significance of metals in aquatic ecosystems: bio-accumulation-toxicity relationships, water concentrations and sedi-

- ment spiking approaches[J]. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 2000, 3(3): 277-289.
- [4] 杨振宁. 三峡库区重庆段汞污染现状分析[J]. *重庆师范大学学报(自然科学版)*, 2008, 25(3): 13-16.
- YANG Z N. Mercury pollution in the area of the Three Gorges Reservoir in Chongqing territory[J]. *Journal of Chongqing Normal University (Natural Science)*, 2008, 25(3): 13-16.
- [5] MARTIN C W. Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany[J]. *Catena*, 2000, 39(1): 53-68.
- [6] 敖亮, 单保庆, 张洪, 等. 三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价[J]. *环境科学*, 2012, 33(4): 1176-1181.
- AO L, SHAN B Q, ZHANG H, et al. Heavy metals distribution and risk assessment of sediments in the riverine wetland of Sanmenxia Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(4): 1176-1181.
- [7] 唐将, 钟远平, 王力. 三峡库区土壤重金属背景值研究[J]. *中国生态农业学报*, 2008, 16(4): 848-852.
- TANG J, ZHONG Y P, WANG L. Background value of soil heavy metal in the Three Gorges Reservoir district[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2008, 16(4): 848-852.
- [8] 陈年, 赖维平, 徐茂其, 等. 重庆市土壤中 11 种元素环境背景值图[J]. *重庆环境保护*, 1982(4): 40-53.
- CHEN N, LAI W P, XU M Q, et al. Environmental background values of 11 elements in soil from Chongqing city[J]. *Chongqing Environmental Protection*, 1982(4): 40-53.
- [9] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.

Resources, Environment and Ecology in Three Gorges Area

Pollution Status and Source Analysis of Heavy Metal in Sediment from the Key Water Body of Three Gorges Reservoir Area

LI Xinyu, WU Qingmei, YE Cui, SUN Xiuping, ZHANG Xiaoling

(Chongqing Key Laboratory of Organic Pollutants in Environmental Chemical Behavior and Ecological Toxicology, Chongqing Environmental Monitoring Center, Chongqing 401147, China)

Abstract: [Purpose] Heavy metals were monitored in sediment collected from the key water body located in the region of Three Gorges reservoir area. The pollution status of heavy metal was detected for sediment potential risk assessment and then applied for source analysis in this area. [Methods] Variance analysis, correlation analysis, principal component analysis, cluster analysis and statistical analysis were used to evaluate the monitoring results. [Findings] The results showed that the concentration of Cd and Mn in sediments ranged from $0.016 \sim 1.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $380.27 \sim 2191.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, and that of other 6 metals ranged from $3.33 \sim 255.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Index of geo-accumulation suggested that the accumulation descend orders were Mn, Cd, Cu, Zn, Pb, As, and Cr and Ni are basically in a state of nature. [Conclusions] Sediment pollution index showed that potential ecological risk of heavy metals in the sediments was the overall low except for that sediment in Zhutuo section was the moderate risk status. But the ecological risk showed a gradual increasing trend with the water flow direction, and reached the highest value (4.3) in the downstream section of the chemical industrial park. Ecological risk of heavy metals in sediments from Jialing River was significantly lower than that from the Yangtze river, and indicated that the heavy metals in sediments came from natural sources.

Keywords: Three Gorges reservoir area; sediment; heavy metals; risk assessment; source analysis

(责任编辑 游中胜)