

上海市饮用水源地周边环境中的重金属

史贵涛¹, 陈振楼^{1*}, 张翠¹, 毕春娟¹, 程晨¹, 滕吉艳², 沈军¹, 王东启¹, 许世远¹

(1. 华东师范大学地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200062; 2. 上海崇明东滩鸟类国家级自然保护区, 上海 202183)

摘要:对上海市饮用水源地周边环境介质(农田土壤、道路灰尘和蔬菜)中重金属的累积特征进行了研究, 分析了重金属的空间结构特征及主要污染来源, 揭示了周边环境重金属对水环境的影响, 并对重金属的生态风险状况进行了评估. 研究表明:

①饮用水源地周边各环境介质中重金属已出现不同程度的累积, 道路灰尘重金属 Cd、Hg、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 和 As 的平均含量分别为 0.80、0.23、148.45、127.52、380.57、63.17、250.38 和 10.37 mg·kg⁻¹; 农田土壤含量相对较低, 分别为 0.16、0.33、30.14、30.66、103.79、24.04、65.75 和 6.31 mg·kg⁻¹; 蔬菜中 8 种重金属的平均含量分别为 0.010(Cd)、0.016(Hg)、0.36(Pb)、12.80(Cu)、61.69(Zn)、2.04(Ni)、2.41(Cr) 和 0.039 mg·kg⁻¹(As); ②通过半方差分析和多元分析, 推断人类活动的输入是农田土壤重金属积累的最主要原因, 而交通污染则是道路灰尘重金属的主要来源; ③蔬菜对土壤重金属的富集系数表现为: Zn(0.589) > Cu(0.412) > 0.102(Ni) > Cd(0.059) > Cr(0.061) > Hg(0.056) > Pb(0.012) > As(0.007), 蔬菜中 Cd 和 Zn 主要源于根系对土壤重金属的吸收, 其它重金属元素可能主要源于气孔对大气污染物的吸收; ④周边土壤是水源地上沉积物的重要物源, 但沉积物与周边环境介质重金属含量不存在显著性相关; ⑤重金属生态风险模糊综合评估结果, 农田土壤表现为无警-预警, 道路灰尘为预警-轻警, 蔬菜为预警-轻警, 3 种环境介质综合评估结果为预警-轻警.

关键词: 重金属; 农田土壤; 道路灰尘; 蔬菜; 饮用水源地; 上海

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1797-09

Heavy Metals in Environmental Media Around Drinking Water Conservation Area of Shanghai

SHI Gui-tao¹, CHEN Zhen-lou¹, ZHANG Cui¹, BI Chun-juan¹, CHENG Chen¹, TENG Ji-yan², SHEN Jun¹, WANG Dong-qi¹, XU Shi-yuan¹

(1. Key Laboratory of Geographic Information Science of Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. Shanghai Chongming Dongtan National Nature Reserve, Shanghai 202183, China)

Abstract: The levels of heavy metals in Shanghai drinking water conservation area were determined, and the spatial distributions and main sources of heavy metals were investigated. Moreover, the ecological risk assessment of heavy metals was conducted. Some conclusions can be drawn as follows: ①The average concentrations of Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr and As in road dust were 0.80, 0.23, 148.45, 127.52, 380.57, 63.17, 250.38 and 10.37 mg·kg⁻¹ respectively. In terms of the pollution level, the values of soils were relatively lower, with the mean contents of 0.16(Cd), 0.33(Hg), 30.14(Pb), 30.66(Cu), 103.79(Zn), 24.04(Ni), 65.75(Cr) and 6.31 mg·kg⁻¹(As) severally; meanwhile the average levels of heavy metals in vegetables were 0.010(Cd), 0.016(Hg), 0.36(Pb), 12.80(Cu), 61.69(Zn), 2.04(Ni), 2.41(Cr) and 0.039 mg·kg⁻¹(As) respectively. ②Semivariogram and multivariate analysis indicated that heavy metals pollution of soils was induced by anthropogenic activities mostly, and the pollutants produced by traffic were the major source of heavy metals in road dust. ③The order for heavy metal enrichment coefficients of vegetables was as following: Zn(0.589) > Cu(0.412) > 0.102(Ni) > Cd(0.059) > Cr(0.061) > Hg(0.056) > Pb(0.012) > As(0.007), and the results indicated that Cd and Zn in vegetables were mainly from the soils, and the other metals were probably from the pollutants in the atmosphere. ④Sediments in drinking water conservation area were probably derived from soils around; however, there was no significant relationship between heavy metals contents of them. ⑤The results of ecological risk assessment of heavy metals showed that heavy metals in soils were in no-warning to warning situation, and warning to light-warning situation for road dust and vegetables. The fuzzy synthesis judgment for all the environmental media around drinking water conservation area was warning to light-warning.

Key words: heavy metal; farmland soil; road dust; vegetable; drinking water conservation area; Shanghai

重金属作为一类持久性有毒污染物, 广泛分布于自然界各种环境介质中. 重金属进入环境后极难降解, 可在环境介质中累积, 并参与其中的物质循环过程. 环境中的重金属可以通过多种途径进入人体^[1-3], 在饮用水源地这一特殊功能区内, 饮水途径是人体摄入重金属的一种重要方式. 重金属进入人

体后, 可在不同器官内累积, 危害人体健康. 在众多

收稿日期: 2007-07-17; 修订日期: 2007-09-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40730526); 国家自然科学基金项目(40701164); 上海市海洋局 908 专项项目(HAD1, HAD2); 上海市环保局招标项目; 中国博士后科学基金项目

作者简介: 史贵涛(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为城市水资源与水环境, E-mail: gt_shi@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zlchen@geo.ecnu.edu.cn

重金属中,有些元素对人体具有内分泌干扰作用,如 As、Cd、Cu、Pb、Hg 等均已被美国国家环保局 (USEPA) 筛选为环境内分泌干扰物^[4]. 因此,重金属在饮用水源地多环境介质中的污染特征及其水环境效应已引起越来越多的关注.

目前对重金属污染的研究,较多集中于单种环境介质^[5-9],对多环境介质重金属的系统研究相对较少. 此外,对重金属污染评价也多是针对单一环境介质或单种元素^[10-11],对多种环境介质的综合污染评估则鲜见报道. 模糊综合评价借助于模糊数学的一些概念,对实际的综合复杂问题进行定量化研究,将其应用于多环境介质重金属综合评估,对丰富重金属污染研究具有重要的科学意义.

水资源匮乏已是影响世界经济发展的一个重要因素,随着城市化的快速发展,对城市供水提出了更新更高的要求. 2006 年,上海被联合国开发计划署 (UNDP) 列为 21 世纪面临严重的饮用水资源问题的 6 个主要城市之一,人均水资源 200 m³,远远低于国际公认的用水紧张线 1 750 m³. 上海属于典型的水质型缺水城市,水资源短缺反映出严重的水环境污染

问题,其中非点源污染是上海市水环境污染的重要原因^[12]. 因此,研究上海市饮用水源地周边环境介质中重金属的污染特征,对保障上海市饮用水源安全具有重要意义.

1 区域概况与研究方法

1.1 研究区域

上海市最主要的饮用水来源为黄浦江,其原水供应量占全市原水供应总量的 80%,水源地取水口位于松江区松浦大桥附近的江面上(如图 1). 为保障上海市饮用水安全,上海市政府于 1987 年颁布了《上海市黄浦江上游水源保护条例》,并于 1997 年进行了修正,其中对饮用水源保护区的范围进行了详细界定:自闵行西界至淀峰 45 km 的黄浦江水域,淀山湖与元荡湖体、沿江湖两岸纵深 5 km 陆域以及大泖港、圆泄泾上溯 10 km 的水域,划为水源保护区;自龙华港至闵行西界 30 km 的黄浦江水域以及沿江两岸纵深 5 km 陆域,划为准水源保护区. 共计 1 058 km²,其中一级饮用水源保护区、上游水源保护区和准水源保护区分别占 4.4%、48.4% 和 47.2%.

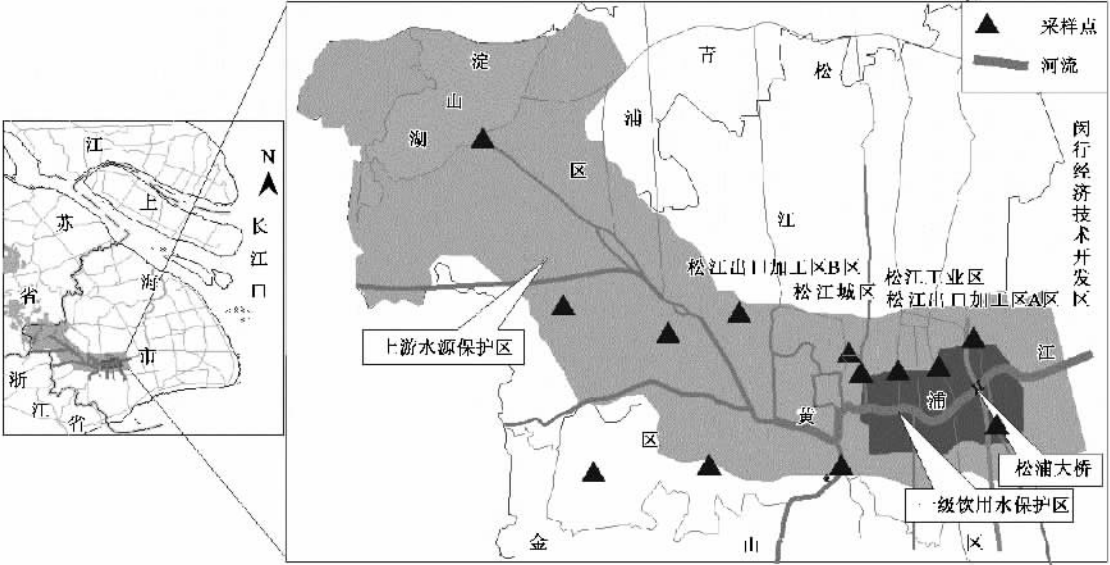


图 1 水源保护区采样点分布示意

Fig. 1 Sketch map showing the sampling sites in drinking water conservation area

1.2 样品的采集与处理

样品采集时间为 2006 年 6 月~8 月,饮用水源保护区范围内分别采集农田土壤、道路灰尘和蔬菜 3 种类型样品. 样点主要设置在支流及其入江口附近,每一样点均用 GPS 进行定位,并记录采样点周围的环境信息,采样点如图 1. 在样点附近道路上用

毛刷和有机玻璃铲采集道路灰尘样品;为避免交通污染产生的影响,土壤样点主要设置在垂直道路 150 m 以外的农田中^[13-15],用有机玻璃铲在 10 m × 10 m 正方形的顶点及中心,各取 0~20 cm 表层土壤样品,用四分法组成 1 个混合样品;为研究重金属在蔬菜中的累积特征,同步于农田中采集 3~5 株豆类

蔬菜的可食用部分,形成 1 个蔬菜混合样品.所有样品采集后装入聚乙烯密封塑料袋中,放入便携式冷藏箱带回实验室冷冻保存.

土壤和灰尘样品在室温下风干后,去除杂物,取出一部分样品用于测定粒度和 pH 值.剩余部分用玛瑙碾钵研磨成粉末后,过 65 目($< 250\ \mu\text{m}$)尼龙网筛用于测定有机质含量,过 120 目($< 125\ \mu\text{m}$)尼龙网筛用于测定重金属的含量.蔬菜样品用自来水清洗除去表面的泥土后,用去离子水冲洗 3 次,晾干,用不锈钢粉碎机磨碎备用.

1.3 样品测定与质量控制

土壤和道路灰尘 pH 值采用玻璃电极法测定,粒度的测定采用 LS13320 型激光粒度分析仪(Beckman Coulter 公司),有机质的测定采用重铬酸钾氧化-外加热法.蔬菜样品低温烘干后,用燃烧失重法测定有机质含量.土壤、灰尘和蔬菜样品经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解后测定总 Hg 的含量,经 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解后测定总 As 的含量,经 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消解后测定 Cu、Zn、Pb、Cr、Cd 和 Ni 的含量.Hg 和 As 利用 AFS-930 型原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司)测定,其它重金属元素利用 AAnalyst800 型原子吸收光谱仪(Perkin Elmer 公司)测定.

在分析测定过程中,同步分析空白样品、国家标

准土壤样品(GSS-6)和国家标准植物样品(GSV-3),以进行全过程的分析质量控制.为检测实验分析的可靠性,随机抽取 1 个样品作 5 次重复实验.实验过程中所有的玻璃仪器均经 10%的 HNO_3 溶液浸泡 2 昼夜后,依次经自来水、一级去离子水冲洗 3 次以减少污染.实验中所用试剂均为 GR 级.

实验中数据的统计与分析采用 Origin、ArcGIS 等软件完成.

2 结果与讨论

2.1 各环境介质基本理化性质

饮用水源地周边环境介质基本理化参数如表 1,从中可以看出,土壤略显酸性,灰尘 pH 值明显高于土壤,表现为明显的碱性,最大值达 9.98.道路灰尘中的碱性物质可能主要源于大气颗粒物的沉降以及周边碱性物质的输入,如建筑垃圾等.二者有机质平均含量相近,分别为 2.59%和 2.57%.从粒径分布来看,道路灰尘的平均粒径明显大于土壤,而土壤物理性粘粒($< 10\ \mu\text{m}$)的含量明显大于灰尘,2 种环境介质粒径分布的差异可能由物质来源构成的不同造成的.蔬菜样品有机质含量占 90%以上.从各环境介质理化参数的变异系数来看,均属于较低变异分布,空间差异较小.

表 1 饮用水源地周边环境介质理化参数统计

Table 1 Physicochemical characterization of the samples in drinking water conservation area						
环境介质	参数	平均值	最小值	最大值	标准偏差	变异系数/%
农田土壤	pH 值	6.12	4.25	7.71	1.16	18.97
	有机质含量/%	2.59	1.35	3.61	0.69	26.66
	平均粒径/ μm	39.29	25.71	61.54	14.44	36.74
	$< 10\ \mu\text{m}$ 颗粒含量/%	34.89	24.9	41.2	5.38	15.41
道路灰尘	pH 值	8.20	7.53	9.98	0.70	8.55
	有机质含量/%	2.57	1.12	4.58	0.93	36.05
	平均粒径/ μm	193.13	137.56	242.59	28.56	14.79
	$< 10\ \mu\text{m}$ 颗粒含量/%	10.74	6.16	17.50	3.31	30.85
蔬菜	含水率/%	83.67	79.65	86.28	2.09	2.50
	有机质含量/%	94.21	93.68	94.76	0.40	0.42

2.2 各环境介质重金属含量特征

饮用水源地周边各环境介质重金属含量如表 2,从中可以看出,3 种环境介质中,重金属 Cd、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 和 As 在道路灰尘中含量均最高,Hg 则不同于其它重金属元素,在农田土壤中的含量最高.各重金属元素在蔬菜中的含量普遍较低,除 Zn 外,其它 6 种重金属元素在蔬菜中的含量较农田土壤和道路灰尘低 1~2 个数量级.从变异系数来看,各重金属元素在农田土壤中的空间差异普遍较小,而在

道路灰尘和蔬菜中的空间差异相对较大,属高变异强度.

饮用水源地周边环境介质重金属含量与上海市土壤背景值^[16]和国家土壤质量标准^[17]的对比如图 2,从中可以看出,土壤 8 种重金属元素中,Pb、Cu、Zn、Cd 和 Hg 超过上海市土壤背景值,分别为背景值的 1.18、1.07、1.21、1.21 和 3.26 倍;同国家土壤质量标准相比较,Hg 和 Zn 2 种元素超标,尤以 Hg 最为显著,超过一级标准的 2 倍多,其它元素含量在一

表 2 各环境介质中重金属含量/mg•kg⁻¹

Table 2 Heavy metal concentrations in the samples in drinking water conservation area/mg•kg ⁻¹									
介质	参数	Cd	Hg	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	As
农田土壤	含量范围	0.11~0.25	0.084~1.02	20.22~39.03	21.02~41.94	74.30~149.15	15.31~35.32	36.77~96.93	5.30~8.20
	平均值	0.16	0.33	30.14	30.66	103.79	24.04	65.75	6.31
	标准偏差	0.043	0.26	5.85	6.26	21.04	6.29	18.87	0.91
	变异系数/%	27.50	78.41	19.40	20.42	20.27	26.18	28.70	14.40
道路灰尘	含量范围	0.51~1.21	0.067~0.77	40.37~279.31	57.30~304.63	192.77~634.60	34.50~135.49	79.14~949.70	6.34~21.81
	平均值	0.80	0.23	148.45	127.52	380.57	63.17	250.38	10.37
	标准偏差	0.20	0.22	75.12	75.64	137.18	28.54	233.13	3.67
	变异系数/%	24.52	96.28	50.61	59.32	36.05	45.17	93.11	35.40
蔬菜 ¹⁾	含量范围	0.003 3~0.027	0.000 61~0.051	0.18~0.89	7.60~17.57	41.92~88.20	ND ²⁾ ~4.78	ND~8.92	ND~0.081
	平均值	0.010	0.016	0.36	12.80	61.69	2.04	2.41	0.039
	标准偏差	0.007 6	0.014	0.20	3.14	14.42	1.95	2.88	0.022
	变异系数/%	73.79	89.15	56.51	24.53	23.37	95.78	119.58	55.69

1)蔬菜以干重计; 2)ND表示低于检测限

级标准以下,道路灰尘重金属积累较为严重,8种重金属元素含量均超过背景值,尤以 Cd、Pb、Cu 和 Zn 最为显著,分别达到背景值的 6.05、5.83、4.46 和 4.42 倍,累积程度最轻的是 As,为背景值的 1.14 倍;道路灰尘中除 As 外,其余 7 种元素均不同程度的超出一级标准.由此可以看出,饮用水源地周围土壤中绝大多数重金属元素的含量符合国家所规定的集中式生活饮用水源地土壤质量要求,而道路灰尘中绝大多数元素含量超出相关标准.从图 2 可以看出,与上海城市土壤相比较^[18,19],上海市饮用水源地周围土壤中各重金属元素含量均低于城市土壤;同城市道路灰尘(未发表数据)相比,除 Hg 和 As 外,研究区道路灰尘重金属含量均低于城市道路灰尘.因此,从总体上来看,饮用水源地周边环境较市区更为“清洁”.

以食品中污染物的限量(MLs)^[20]和无公害食品

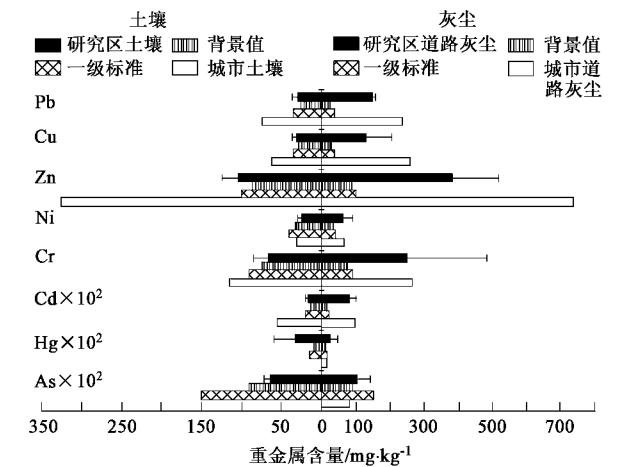


图 2 各环境介质重金属含量对比

Fig.2 Heavy metal concentrations of soils and dust in different regions

标准^[21](转化为干重含量)为参照,蔬菜中各重金属平均含量均低于相关标准.所研究的 8 种重金属元素中,仅 Cr 存在超标现象,以 MLs 为标准,超标率为 22.2%.已有研究表明,我国蔬菜重金属污染中 Pb、Hg 和 Cd 是 3 种最主要的污染元素^[22],而本研究区域蔬菜中 Cr 污染较为突出,这可能与上海市土壤环境中 Cr 较高的背景含量有关.尽管蔬菜中 Pb、Cd、Hg 和 As 的含量符合相应的食品标准,但鉴于其在人体内的累积性和高毒性,应引起重视.

2.3 各环境介质中重金属空间结构及来源探析

半方差分析可以揭示环境介质中污染物的空间变异结构与特征.除土壤中 Cr 和 Ni 外,本研究中的其它重金属含量都进行了对数转换,以符合半方差分析要求,分析结果如表 3.可以看出,各重金属的理论空间分布模型以 Spherical 和 Exponential 为主,除 As 外,其余重金属元素的基底方差均为正值,说明存在着采样误差、测定和短距离变异引起的随机变异.基底方差与基台值的比值可以作为衡量空间相关程度的尺度^[23],重金属 As 的比值 < 25%,说明农田土壤和道路灰尘中 As 的空间相关性很强,由空间自相关引起的空间变异是 As 空间分布差异的最主要因素.农田土壤中 Hg 和 Ni 及道路灰尘中 Ni 和 Cr 的比值在 25%~75%之间,说明这些重金属的空间分布具有中等的空间相关性;2 种环境介质中其它重金属元素的比值 > 75%,说明这些重金属元素的空间相关性较弱.由此可见,除 As 外,由随机因素引起的空间变异是重金属空间变异的主要因素,从而也说明 As 的空间变异主要受母质和地形等内在因素决定.农田土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 和 Cr 及道路灰尘 Cd、Hg、Pb、Cu 和 Zn 的空间变异主要受外在人

表 3 各环境介质重金属含量的半方差分析参数

Table 3 Theoretical semivariogram models of heavy metals and their corresponding parameters					
环境介质	重金属元素	理论模型	基底方差	结构方差	基底方差/基台值 ¹⁾
农田土壤	Cd	Spherical	0.064 3	0	1
	Hg	Exponential	0.278	0.246	0.530
	Pb	Exponential	0.039 9	0	1
	Cu	Spherical	0.040 9	0	1
	Zn	Spherical	0.039 6	0	1
	Ni	Spherical	26.285	23.307	0.530
	Cr	Spherical	351.48	0	1
	As	Exponential	0	0.029 4	0
道路灰尘	Cd	Spherical	0.052	0.012	0.817
	Hg	Circular	0.46	0.15	0.752
	Pb	Hole Effect	0.350	0.007 78	0.978
	Cu	Spherical	0.294	0	1
	Zn	Spherical	0.140	0.004 71	0.967
	Ni	Spherical	0.096 6	0.119	0.447
	Cr	Spherical	0.188	0.467	0.287
	As	Circular	0	0.054 6	0

1)基台值 = 基底方差 + 结构方差

类活动的影响,而其它重金属元素同时受内在和外在因素的影响.

为进一步探讨农田土壤和道路灰尘重金属来源,对二者重金属含量和理化参数作了因子分析.为消除因数量级不同而带来的影响,对每组数据进行极差标准化,使数值均在 0 ~ 1 之间, Bartlett 球形检验的结果表明数据适合因子分析.在因子分析过程中采用方差极大法旋转来突出主要影响因子,采用回归法估计因子得分,分析结果如图 3 和图 4.从图 3 可以看出,前 3 个主成分可以解释总变量的 80.85%,农田土壤中 Cd、Hg、Pb、Cu 和 Cr 在 PC1 上表现出极高的正载荷,这 5 种元素均不同程度地超出背景值,含量也表现出显著性相关(表 4),说明了其来源的相似性.这 5 种元素的含量与有机质相关性不明显(表 4),反映了人类活动对土壤的干扰作用^[24],因此 PC1 基本代表了人类活动输入,如施肥、未经处理过的工业或生活垃圾肥田、工业活动产生的重金属颗粒物的干湿沉降等对农田土壤重金属的贡献^[25,26].在 PC2 上, As 和 Ni 表现出较高的正载荷,二者含量均低于土壤元素背景值,结合半方差分析的结果,PC2 基本反映了土壤母质及其风化产物而累积的重金属. Zn 在 PC1 和 PC2 上均表现出一定的正载荷,说明其来源受多种因素的影响.理化参数除 P2 外,在 3 个因子上均未表现出明显的规律性,与重金属的含量也不存在显著的相关性(表 4),这与已有的一些研究规律不尽一致^[27~30],从而说明人类活动对水源地周边土壤强烈的扰动已改变了原生土壤的性质.

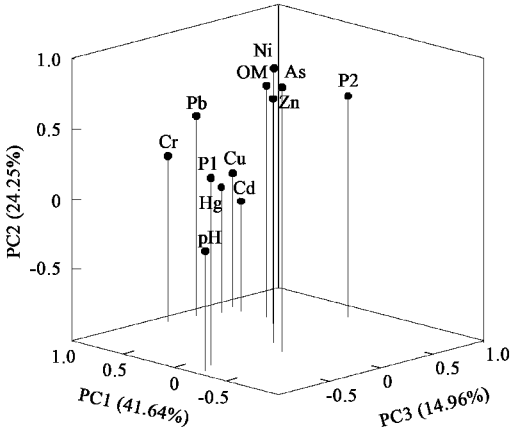


图 3 农田土壤重金属含量及理化参数因子载荷
Fig.3 Plot loadings of heavy metal contents and physicochemical parameters in soils by factor analysis

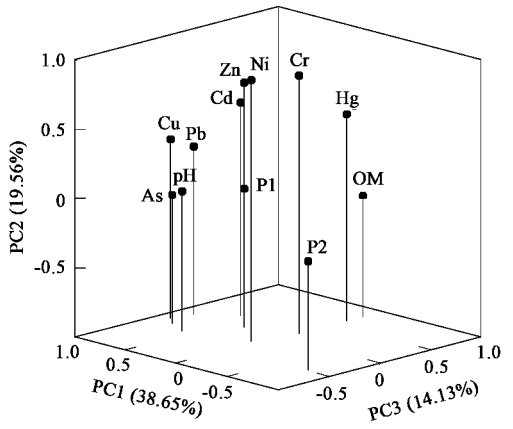


图 4 道路灰尘重金属含量及理化参数因子载荷
Fig.4 Plot loadings of heavy metal contents and physicochemical parameters in dust by factor analysis

表 4 各环境介质中重金属含量及其理化参数的 Pearson 相关系数矩阵¹⁾

Table 4 Pearson correlative coefficients of heavy metal contents and the physicochemical parameters

环境介质		Cd	Hg	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	As	OM	pH	P1	P2
道路灰尘	Cd	1	0.234	0.524	0.575 *	0.598 *	0.339	0.521	0.549	0.162	0.120	0.279	-0.657 *
	Hg		1	0.159	0.024	0.198	0.356	0.493	-0.234	0.266	-0.181	0.206	-0.341
	Pb			1	0.776 * *	0.386	0.188	0.183	0.495	-0.194	0.455	0.662 *	-0.636 *
	Cu				1	0.548	0.352	0.135	0.754 * *	-0.101	0.579 *	0.441	-0.604 *
	Zn					1	0.672 *	0.540	0.151	0.096	0.239	0.118	-0.431
	Ni						1	0.604 *	0.014	-0.338	0.041	-0.108	-0.167
	Cr							1	-0.181	-0.012	0.027	-0.070	-0.244
	As								1	-0.196	0.306	0.301	-0.441
农田土壤	Cd	1	0.515	0.407	0.868 * *	0.277	-0.167	0.400	-0.494	0.404	-0.502	-0.232	0.160
	Hg		1	0.706 *	0.640 *	0.177	-0.100	0.617 *	-0.316	0.401	-0.316	-0.448	0.263
	Pb			1	0.637 *	0.588	0.320	0.798 * *	0.154	0.695 *	-0.269	-0.089	0.356
	Cu				1	0.350	-0.074	0.678 *	-0.260	0.490	-0.574	-0.388	0.353
	Zn					1	0.453	0.279	0.388	0.500	-0.428	-0.089	0.458
	Ni						1	0.146	0.797 * *	0.639 *	-0.062	0.364	0.499
	Cr							1	0.051	0.405	-0.033	-0.034	0.086
	As								1	0.250	0.111	0.393	0.357
蔬菜		0.848 * *	0.083	0.147	0.546	0.741 *	0.054	-0.744	-0.197				

1) * * 相关系数在 0.01 概率水平上显著, * 相关系数在 0.05 概率水平上显著, 蔬菜表示蔬菜和土壤相应重金属含量的相关系数, OM 为有机质含量, P1 为平均粒径, P2 为物理性粘粒含量(< 10 μm), 下同

从图 4 可以看出,前 3 个主成分可以解释总变量的 72.34%,道路灰尘重金属 Cd、Pb、Cu、Zn 和 As 均在 PC1 上表现出一定的正载荷,已有的大量研究表明,交通污染是道路灰尘中 Pb、Zn、Cu 等重金属积累的最主要原因^[31~34],相关分析表明(表 4),这些重金属元素在道路灰尘中存在一定的相关性,说明这些重金属元素在接受外部污染时存着相似性,由此可以推断 PC1 反映了交通污染的输入.但在第一因子上 As 表现出较高的正载荷,与半方差分析的结果有所差异,因此对其环境地球化学行为需做进一步研究.在 PC2 上,Cr 和 Ni 表现出极高的正载荷,2 种元素均属亲铁元素,二者在道路灰尘中也存在极显著的相关性(表 4),由此推断二者在来源上是相似的.统计分析结果表明,靠近工业区(松江工业区、松江出口加工区及闵行经济技术开发区)道路灰尘中 Cr 和 Ni 的含量明显高于其它区域,由此推断 PC2 代表了工业污染对道路灰尘重金属的贡献,在这一主成分上 Cd、Zn 等元素也表现出一定的正载荷,表明工业污染对其也有一定的贡献作用.在 PC3 上,Hg 和有机质表现出极高的正载荷,参考已有的研究^[35],推断 PC3 主要代表土壤风化颗粒物的输入.结合表 4 道路灰尘重金属含量与其理化参数的相关分析,表明道路灰尘中的重金属主要源于外部各种污染物的输入,与理化性质基本无关.

蔬菜对土壤重金属的平均富集系数分别为

0.059(Cd)、0.056(Hg)、0.012(Pb)、0.412(Cu)、0.589(Zn)、0.102(Ni)、0.061(Cr)和 0.007(As),可以看出蔬菜对土壤中 Cu、Zn 的富集相对较高,对 As 的富集最低.土壤和蔬菜重金属含量关系如表 4,可以看出,蔬菜中 Cd 和 Zn 与土壤中的含量存在极显著的正相关,即蔬菜中重金属含量随土壤含量的增大而明显增加,由此判断蔬菜中 Cd 和 Zn 主要源于根系对土壤重金属的吸收.已有大量研究表明,蔬菜中的重金属主要有 2 种来源,一是通过根系吸收土壤中的重金属;二是通过气孔直接吸收大气和气溶胶或飘尘中的重金属^[36~40],因此推断蔬菜中除 Cd 和 Zn 外,其它重金属可能主要源于大气污染物.

2.4 各环境介质重金属环境效应及生态风险

2.4.1 土壤和灰尘重金属对水环境的影响

为探讨周边环境重金属对黄浦江水环境的影响,本研究同步采集了土壤样点周围黄浦江沉积物样品,对粒径和重金属含量进行了分析.相关分析表明(表 5),土壤和沉积物平均粒径呈极显著的相关性,已有研究表明流域的侵蚀作用对沉积物中重金属的分布具有决定意义^[41],因此物质构成模式的相似性说明黄浦江沉积物的物源主要为周边土壤.从表 5 看出,土壤和道路灰尘中重金属与沉积物重金属含量相关性不明显,这可能与水源地是一个开放的复杂系统有关,环境介质物化条件的差异^[42]、重金属的解析和吸附^[43]、污染物的输入、污染物随水

体的迁移^[44]等都是影响水环境重金属含量及分布的重要因素.由于农田土壤和道路灰尘某些重金属元素含量较高,尤其是积累较为严重的 Pb、Cu 等元素,对水环境的长期影响不容忽视.

表 5 各环境介质与沉积物重金属含量及粒径相关性分析

Table 5 Correlation analysis on heavy metal concentrations and particle sizes of different samples										
环境介质	参数	Cd	Hg	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Pl
农田土壤	相关系数 r	-0.097	-0.184	-0.653	-0.348	-0.331	-0.250	-0.265	-0.527	0.628
	显著性水平 p	0.776	0.588	0.036	0.295	0.320	0.459	0.430	0.096	0.038
道路灰尘	相关系数 r	0.589	-0.366	-0.098	0.170	0.008	-0.297	0.067	0.290	0.014
	显著性水平 p	0.034	0.219	0.750	0.580	0.980	0.325	0.827	0.336	0.963

2.4.2 各环境介质重金属生态风险评估

参照 Rapant 等^[45]对生态风险的划分标准和相关研究对生态风险程度的描述^[46,47],本研究将生态风险划分为 5 个评价等级, $V = \{\text{无警}(v_1), \text{预警}(v_2), \text{轻警}(v_3), \text{中警}(v_4), \text{重警}(v_5)\}$,其中“无警”和“重警”分别是生态环境的最优和最差状态.生态风险评估过程中,风险等级的划分主要依据文献^[16,17,20,48~51],结合各重金属元素的毒性系数,采用定量和定性相结合的方法来确定各环境介质及其相关参数的权重,生态风险具体评估方法见文献^[52].

生态风险评估结果如图 5 所示,由于各评价结果向量的 α 值均小于 0.5,最大隶属度原则对评估结果的解释有效性较低,因而结合模糊向量单值化

对评价结果向量来进行分析.从单种环境介质评估结果看,农田土壤对无警、预警和轻警的隶属度分别为 0.385、0.299 和 0.315,中警以上级别的可能性不存在,单值化结果表明农田土壤生态风险状况总体上处于无警-预警状态.对于道路灰尘,其生态风险对轻警的隶属度最大,为 0.429,但中警的隶属度也达到了 0.190,表明其生态状况有向中警发展的可能性,单值化结果表明道路灰尘重金属生态风险基本上处于预警-轻警状态,更接近于轻警,生态状况相对土壤较差.从蔬菜隶属度情况来看,对无警、预警和轻警的隶属度分别为 0.281、0.339 和 0.317,对中警和重警隶属度之和为 0.063,生态风险相对较高,单值化分析结果表明蔬菜总体上处于预警-轻警状态,更接近于预警.水源地 3 种环境介质生态风险

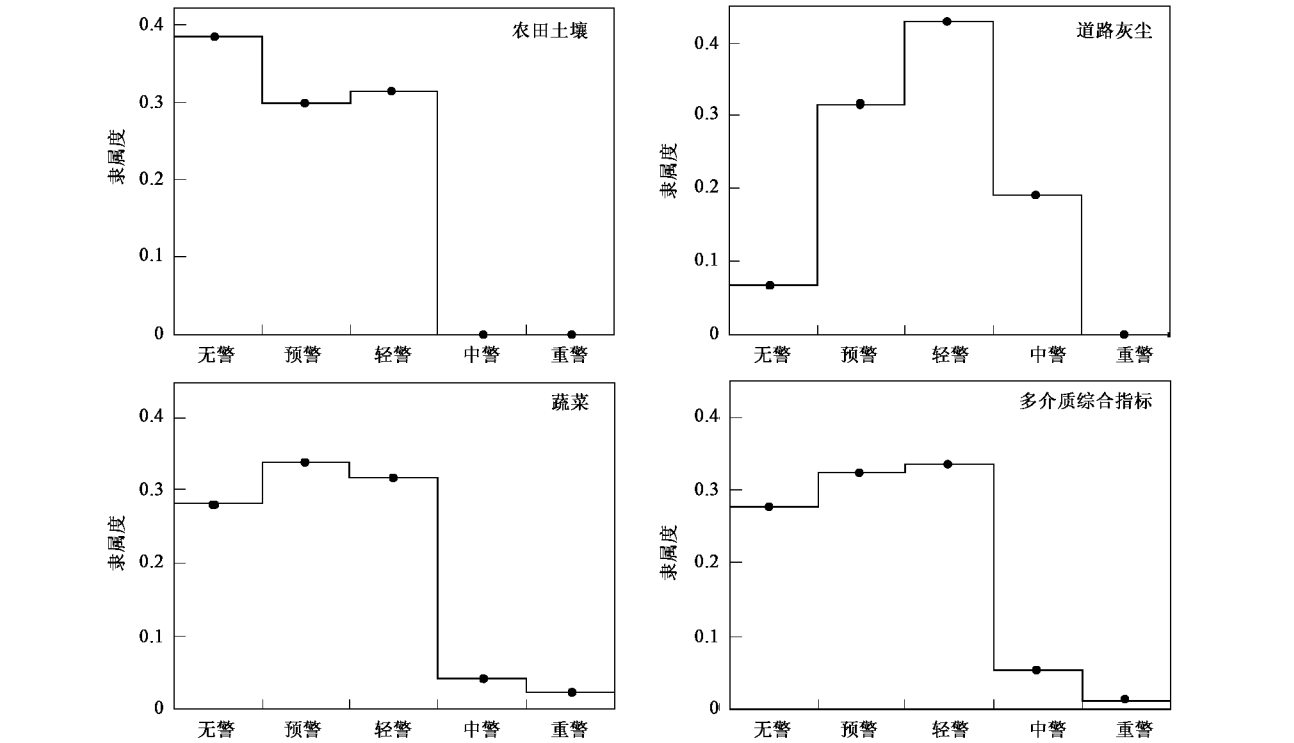


图 5 水源保护区周边环境介质重金属生态风险评估

Fig.5 Ecological risk assessment of heavy metals in different samples in drinking water conservation area

综合评估结果表明,对 V 的 5 个状态隶属度分别为 0.277、0.323、0.335、0.053 和 0.012,单值化结果表明水源周边环境总体生态风险状态为预警-轻警,但中警和重警 2 个状态隶属度之和为 0.065,表明研究区重金属生态风险存在向中警-重警发展的可能性。

3 结论

(1)上海市饮用水源地周边环境介质中重金属已出现不同程度的累积,道路灰尘重金属含量普遍较高,农田土壤含量相对较低;同土壤和灰尘相比较,蔬菜重金属元素含量低 1~2 个量级。

(2)各环境介质重金属空间结构分析表明,重金属 As 具有较强的空间自相关性,农田土壤 Hg 和 Ni 及道路灰尘 Ni 和 Cr 空间自相关性中等,其余重金属元素空间相关性较弱;结合因子分析和相关分析,推断人类活动的输入是农田土壤重金属积累的最主要原因,而交通污染则是道路灰尘重金属的主要来源。

(3)蔬菜对土壤重金属的富集系数表现为: $Zn(0.589) > Cu(0.412) > 0.102(Ni) > Cd(0.059) > Cr(0.061) > Hg(0.056) > Pb(0.012) > As(0.007)$,推断蔬菜中 Cd 和 Zn 主要源于根系对土壤重金属的吸收,其余重金属元素则主要源于气孔对大气污染物的吸收。

(4)周边土壤是饮用水源地沉积物的重要来源,但二者重金属含量相关性不明显;但土壤和灰尘中部分重金属元素积累较为严重,其对水环境的长期影响不容忽视。

(5)模糊综合评估结果表明农田土壤重金属生态风险总体上处于无警-预警状态,道路灰尘生态风险基本上为预警-轻警,蔬菜总体上也处于预警-轻警状态。水源周边 3 种环境介质的综合评估结果表明对无警、预警、轻警、中警和重警的隶属度分别为 0.277、0.323、0.335、0.053 和 0.012,总体生态风险状况表现为预警-轻警。

参考文献:

[1] Lanphear B P, Roghmann K J. Pathways of lead exposure in urban children[J]. *Environmental Research*, 1997, **74**: 67-73.

[2] Zahir F, Rizvi S J, Haq S K, *et al.* Low dose mercury toxicity and human health[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2005, **20**: 351-360.

[3] Davis S, Waller P, Buschbom R, *et al.* Quantitative estimates of soil ingestion in normal children between the ages of 2 and 7 years: population-based estimates using aluminum, silicon, and titanium as

soil tracer elements[J]. *Arch Environment Health*, 1990, **45**: 112-122.

[4] 邓南圣,吴峰. 环境中的内分泌干扰物[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 5-12.

[5] 王铁宇,罗维,吕永龙,等. 官厅水库周边土壤重金属空间变异特征及风险分析[J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 225-231.

[6] 高继军,张力平,黄圣彪,等. 北京市饮用水源水重金属污染物健康风险的初步评价[J]. *环境科学*, 2004, **25**(2): 47-50.

[7] 张淑香,依艳丽,刘孝义. 二道坊河沉积物中重金属等元素富集特征的研究[J]. *应用生态学报*, 1997, **8**(5): 553-556.

[8] 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.

[9] Miller J R, Hudson-Edwards K A, Lechler P J, *et al.* Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Río Pilcomayo basin, Bolivia[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **320**: 189-209.

[10] 史贵涛,陈振楼,许世远,等. 上海市区公园土壤重金属含量及其污染评价[J]. *土壤通报*, 2006, **37**(3): 490-494

[11] 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.

[12] 史贵涛,陈振楼,李海雯,等. 上海城市水环境非点源污染及其控制对策[J]. *人民长江*, 2007, **38**(1): 84-85, 97.

[13] 张辉,马东升. 公路重金属污染的形态特征及其解吸、吸持能力探讨[J]. *环境化学*, 1998, **17**(6): 564-568.

[14] 兰天水,林健,陈建安,等. 公路旁土壤中重金属污染分布及潜在生态危害的研究[J]. *海峡预防医学杂志*, 2003, **9**(1): 4-6.

[15] Yassoglou N, Kosmas C, Asimakopoulos J, *et al.* Heavy metal contamination of roadside soils in the Greater Athens area[J]. *Environmental Pollution*, 1987, **47**(4): 293-304.

[16] 王云. 上海市土壤环境背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992. 37.

[17] GB 15618-1995,土壤环境质量标准[S].

[18] 史贵涛,陈振楼,许世远,等. 上海城市公园土壤及灰尘中重金属污染特征[J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 238-242.

[19] 王利,陈振楼,许世远,等. 上海市延安高架道路沿线绿地土壤中重金属的分布与评价[J]. *土壤通报*, 2007, **38**(1): 203-205.

[20] GB 2762-2005,国家食品污染物限量[S].

[21] NY 5078-2005,无公害食品豆类蔬菜[S].

[22] 周建利. 我国城郊菜地土壤和蔬菜重金属污染研究现状与展望[J]. *湖北农学院学报*, 2002, **22**(5): 476-480.

[23] 赵永存,汪景宽,王铁宇,等. 吉林公主岭土壤中砷、铬和锌含量的空间变异性及分布规律研究[J]. *土壤通报*, 2002, **33**(5): 372-376.

[24] 王学军,陈静生. 我国东部平原土壤微量元素共生组合特征及含量预测[J]. *地球化学*, 1994, **23**(增刊): 124-133.

[25] Oliva S R, Espinosa A J F. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources[J]. *Microchemical Journal*, 2007, **86**: 131-139.

[26] 白世强,卢升高. 洛阳市工业区及郊区土壤的重金属含量分析与评价[J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(1): 257-261.

[27] 胡克林,张凤荣,吕贻忠,等. 北京市大兴区土壤重金属含量的空间分布特征[J]. 环境科学学报,2004,**24**(3):463-468.

[28] 田应兵,程水源,周建利,等. 城郊菜地土壤重金属含量及其影响因素[J]. 湖北农业科学,2005,**2**:66-70.

[29] Sauvé S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**: 1125-1131.

[30] Qian J, Shan X Q, Wang Z J, *et al.* Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil [J]. Science of the Total Environment, 1996, **187**: 131-141.

[31] Li X D, Poon C S, Liu P S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong[J]. Applied Geochemistry, 2001, **16**: 1361-1368.

[32] Sezgin N, Ozcan H K, Demir G, *et al.* Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway [J]. Environment International, 2004, **29**(7): 979-985.

[33] 史贵涛,陈振楼,王利,等. 上海城市公园灰尘重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 城市环境与城市生态,2006,**19**(4): 40-43.

[34] 王利,陈振楼,许世远,等. 上海市延安高架道路绿地土壤与沿线灰尘中铅的分布特征[J]. 环境污染与防治,2007,**29**(2): 132-133.

[35] 史贵涛,陈振楼,张翠,等. 黄浦江上游周边农田土壤、蔬菜及道路灰尘中汞的累积[J]. 环境化学,2008,**27**(1):100-104.

[36] Alexandre P D, Alloway B J, Dourado A M. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables[J]. Environmental Pollution, 2006, **144**: 736-745.

[37] Egler S G, Rodrigues-Filho S, Villas-Bôas R C, *et al.* Evaluation of mercury pollution in cultivated and wild plants from two small communities of the Tapajós gold mining reserve, Pará State, Brazil [J]. Science of the Total Environment, 2006, **368**: 424-433.

[38] 李秀兰,胡雪峰. 上海郊区蔬菜重金属污染现状及累积规律研究[J]. 化学工程师, 2005, **5**: 36-38, 59.

[39] 谢正苗,李静,王碧玲,等. 基于地统计学和 GIS 的土壤和蔬菜重金属的环境质量评价[J]. 环境科学,2006,**27**(10):2110-2116.

[40] 李泽琴. 成都市某蔬菜基地重金属污染状况分析[J]. 地质灾害与环境保护, 2002, **13**(4): 24-27.

[41] 刘晓端,徐清,葛晓立,等. 密云水库沉积物中金属元素形态分析研究[J]. 中国科学 D 辑,2005,**35**(增刊 I):288-295.

[42] 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.

[43] 梁涛,王浩,张秀梅,等. 不同土地类型下重金属随暴雨径流迁移过程及速率对比[J]. 应用生态学报,2003,**14**(10):1756-1760.

[44] 丁振华,贾洪武,刘彩娥,等. 黄浦江沉积物重金属的污染及评价[J]. 环境科学与技术,2006,**29**(2):64-66.

[45] Rapant S, Kordik J. An environmental risk assessment map of the Slovak Republic: Application of data from geo chemical atlases[J]. Environmental Geology, 2003, **44**(4): 400-407.

[46] 左伟,王桥,王文杰,等. 区域生态风险评价指标与标准研究[J]. 地理学与国土研究, 2002, **18**(1): 67-71.

[47] 王军,陈振楼,王初,等. 上海崇明岛蔬菜地土壤重金属含量与生态风险预警评估[J]. 环境科学,2007,**28**(3):647-653.

[48] 汪雅谷. 上海地区绿色食品蔬菜的土壤环境质量标准[J]. 上海农业学报,1997,**13**(3):11-15.

[49] 汪雅谷,王玮. 上海地区主要蔬菜中重金属元素含量背景水平[J]. 农业环境保护,1994,**13**(1):34-39.

[50] Muller G. Index of geoaccumulation in sediment of the Rhine river [J]. Geological Journal, 1969,**2**(3):108-118.

[51] 史贵涛,陈振楼,许世远,等. 上海市区公园表层土壤铅含量及其污染评价[J]. 土壤,2006,**38**(3):287-291.

[52] 王初. 公路路域生态环境安全评价与预警研究[D]. 上海:华东师范大学, 2007. 65-70.