

上海市小城镇河流沉积物重金属污染特征研究

刘伟^{1,2}, 陈振楼^{1*}, 许世远¹, 杨红霞¹, 郑祥民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. 天津师范大学城市与环境学院, 天津 300384)

摘要: 以 3 个典型小城镇河流为例, 研究上海市小城镇河流沉积物重金属污染特征. 结果显示, 沉积物 Zn 的浓度在 3.11~3.74g/kg 之间, 是农用污泥 Zn 使用允许最高值 0.5g/kg 的 6~8 倍, 沉积物 Zn 的极度污染已经成为上海市小城镇河流沉积物区域性环境问题; 沉积物 Pb 和 Cu 的浓度分别在 0.03~1.00g/kg 和 0.07~0.20g/kg 之间, 小城镇河流沉积物也明显受到 Pb 和 Cu 污染且污染区域差异性大, 沉积物中铁、锰、铬等重金属污染相对较轻; 毒性弱的 Fe、Mn、Zn 沉积物区域污染差异性相对小, 而毒性强的 Pb、Cu、Cr 区域差异性相对较大; 沉积物重金属污染一般中型河流污染相对稍突出, 小城镇河流沉积物由于 Zn 的严重污染不能用作施用污泥; 利用重金属与 TP, 重金属与 Fe 之间的相关性探源结果显示: 小城镇生活污水的地表排放使得街道灰尘成为河流沉积物 Pb 的一个重要来源.

关键词: 沉积物; 重金属; 污染度; 相关性

中图分类号: X524; X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)03-0538-06

Pollution Character of Heavy Metals in River Sediments from Small Towns, Shanghai

LIU Wei^{1,2}, CHEN Zhen-lou¹, XU Shi-yuan¹, YANG Hong-xia¹, ZHENG Xiang-min¹

(1. Key Laboratory of Geography Information and Science by Education Ministry, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. College of Urban and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300384, China)

Abstract: By selected three small towns, we studied the pollution character of heavy metals in sediments. Results show that the content of sediments-Zn is between 3.11 g/kg and 3.74g/kg, which is heavily excess the criterion of farming fertilized by sullage. The Zn-pollution of sediments has been a territorial and heavily pollution question of small towns, the content of sediments-Pb is between 0.03 g/kg and 1.00g/kg, And that of sediments-Cu is between 0.07g/kg and 0.20g/kg. The river sediments has also been polluted by Pb and Cu. To the diversity-region, light-toxicity metals(Fe, Mn, Zn) is less than heavy-toxicity metals(Pb, Cu, Cr). The river sediments from small towns can not be fertilized to the farmlands. By analyzed the relativity of TP-metals(Fe, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn) and that of Fe-metals(Fe, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn), we can conclude living sewage form small towns is a source of metals in sediments. Street-dust is an important source of sediments-Pb through surface-eroded by living-sewage.

Key words: sediments; heavy metals; diversity-region; relativity

水质型缺水已经成为我国水资源短缺最为重要的原因, 小城镇已经成为我国水环境新一轮重要的污染中心, 小城镇居民环境意识薄弱, 城镇基础设施不完善, 大量的未经处理的生活废水, 农田侵蚀养料以及小型乡企废水直接排入河道使得小城镇水网遭受严重的污染和破坏. 小城镇河网水体污染将直接影响城镇人居环境和居民饮食安全.

重金属污染已经成为水环境污染评价的重要内容, 而纳入水体的重金属大部分在物理沉淀, 化学吸附等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累积库, 沉积物重金属污染特征成为水环境重金属污染的指示剂^[1~3]. 国内外关于水体沉积物重金属研究较多, 而关注小城镇河网水体沉积物重金属污染研究较少^[4,5].

上海市是我国经济发展最为迅速, 聚居人口最为集中, 城镇化程度最高的区域, 近年来随着产业扩

散和都市效应上海市小城镇经济和城镇建设发展迅速. 十五计划市政府将重点建设市郊九镇一城, 本研究将选择“九镇一城”中的金山区的枫泾镇, 青浦区的朱家角镇, 松江区的松江城为研究区域, 3 个镇镇内不仅河流多, 且均处在上海市主干河道黄浦江的上游水源保护区内或附近, 其水体环境质量将直接和间接影响上海市饮用水安全, 以所选小城镇为研究对象具有典型性.

1 样品采集与实验分析

2003-07-11~ 2003-07-12 在枫泾, 松江, 朱家角

收稿日期: 2005-01-05; 修订日期: 2005-03-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(40131020, 40173030); 上海市基础研究重点项目(02DJ14029); 教育部优秀青年教师资助计划; 上海市科委重大项目(04DJ19301); 天津师范大学青年基金项目(52LJ42)

作者简介: 刘伟(1980~), 男, 助教, 主要研究方向为城市水资源与水环境, Liuwei8079@tom.com

* 通讯联系人

镇内各布点 6 个,用自制底泥采集器采取河流沉积物表层样,样品储存于聚乙烯袋带回实验室,常温下风干,研磨,过 100 目尼龙筛,称取 0.5g 过筛后的样品,用酸溶法($\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$) 加热消解^[6],定容,所有消解样品均用 Z-5000 型原子吸收分光光度计火焰法测定 Zn, Cu, Fe, Pb, Cr, Mn 的含量,仪器检测限分别为 0.002×10^{-6} , 0.006×10^{-6} , 0.008×10^{-6} , 0.010×10^{-6} , 0.03×10^{-6} 和 0.003×10^{-6} .

2 结果与讨论

2.1 3 镇河流沉积物重金属含量与区域特征

图 1 是枫泾镇镇区河流沉积物重金属(6 种)的含量分布和区域特征,其中 A, B, C 分别代表较大型,中型和小型河流.分析结果显示,枫泾镇河流沉积物重金属(6 种)的含量分布和区域特征一般 $\text{Fe} > \text{Zn}$,而 $\text{Mn} > \text{Cu}$, Pb 和 Cr 含量随各样点不同而不同.沉积物 Fe 含量在 26.2~30.7g/kg 之间,一般区域内较大型河流沉积物 Fe 含量大于中型和小型河流,区域样点均值偏离度在 -6.85%~9.2%,区域内河流沉积物 Fe 含量差异小.沉积物 Zn 含量在 3.11~3.74g/kg 之间,区域内河流级别差异与沉积

物 Zn 含量相关不大,区域样点均值偏离度在 -7.04%~11.8%,区域内河流沉积物 Zn 含量差异小.沉积物 Mn 含量在 0.40~0.84g/kg 之间,一般区域内较大型河流沉积物 Mn 含量大于中型和小型河流,区域样点均值偏离度在 -31.2%~43.8%,区域内河流沉积物 Mn 含量差异较明显.沉积物 Cr 的含量在 0.09~0.29g/kg 之间,一般区域内中型河流沉积物 Cr 含量显著高于较大型和小型河流,区域样点均值偏离度在 -46.3%~74.6%,区域内河流沉积物 Cr 含量差异明显.沉积物 Cu 的含量在 0.07~0.19g/kg 之间,一般区域内中型和小型河流沉积物 Cu 含量大于较大型河流,区域样点均值偏离度在 -42%~54%,区域内河流沉积物 Cu 含量差异明显.沉积物 Pb 的含量在 0.03~0.32g/kg 之间,一般区域内中型河流 Pb 含量略高于小型和较大型河流,区域样点均值偏离度在 -78.1%~106%,区域内河流沉积物 Pb 含量差异显著.枫泾镇河流沉积物重金属(6 种)毒性^[7]较强的 Cu, Cr, Pb 镇内差异较大,尤其 Pb 区域内差异最为显著,这些重金属区域污染特征往往中型河流污染相对突出,而一些毒性弱的 Zn, Fe, Mn 镇内差异相对较小,而这些重金属区域污染特征往往较大型河流污染相对突出.

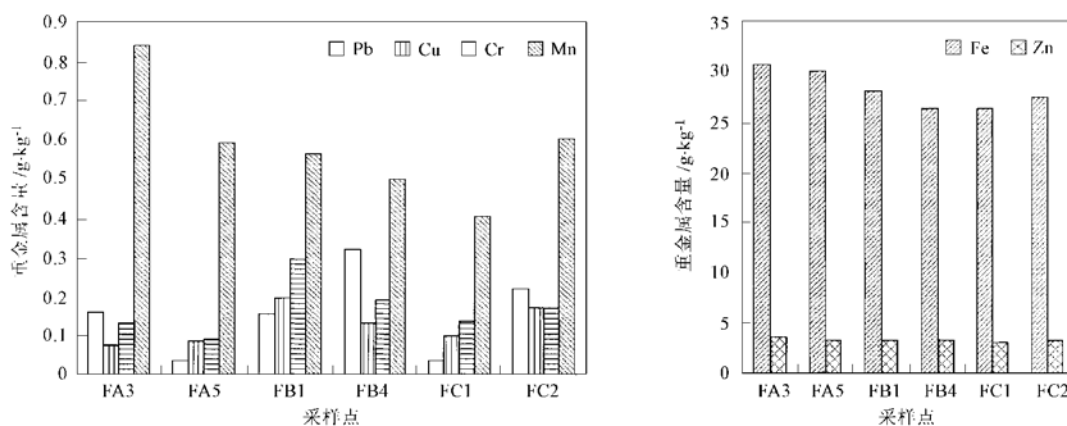


图 1 枫泾镇河流沉积物重金属污染区域特征

Fig. 1 The characters and diversity-region of heavy metals in rivers sediments of Fengjing

图 2 为松江城河流沉积物重金属含量分布与区域特征,其中 A, B, C 分别代表较大型,中型和小型河流.松江城河流沉积物重金属含量一般 $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn}$,而 $\text{Cu} > \text{Cr}$, Pb 和 Cu 随各样点不同而不同.沉积物 Fe 的含量在 28.4~32.4g/kg 之间,区域内河流沉积物 Fe 含量差异与河流级别相关不大,区域内河流样点 Fe 含量均值偏离度在 -8.1%~4.86%,区域内河流样点 Fe 含量差异小.沉积物 Zn 的含量

在 3.16~3.39g/kg 之间,区域内河流沉积物 Zn 的含量差异与河流级别相关小,区域内河流样点 Zn 含量均值偏离度在 -3.91%~3.18%,区域内河流样点 Zn 含量差异小.沉积物 Mn 的含量在 0.42~0.63g/kg 之间,区域内河流沉积物 Mn 的含量差异与河流级别相关也小,区域内河流样点 Mn 含量均值偏离度在 -23.9%~15.4%,区域内河流样点 Mn 含量差异较明显.沉积物 Cu 的含量在 0.1~

0.18g/kg 之间, 区域内河流沉积物小型河流 Cu 含量略高于中型和较大型河流, 区域内河流样点 Cu 含量均值偏离度在 -26.1%~29.7%, 区域内河流样点 Cu 含量差异较明显. 沉积物 Cr 含量在 0.05~0.17g/kg 之间, 区域内河流沉积物 Cr 含量与河流级别相关小, 区域内河流样点 Cr 含量均值偏离度在 -49.9%~64.8%, 区域内河流样点 Cr 含量差异明

显. 沉积物 Pb 含量在 0.03~0.37g/kg 之间, 区域内河流沉积物 Pb 含量差异与河流级别相关小, 区域内河流样点 Pb 含量均值偏离度在 -84.9%~96.8%, 区域内河流样点 Pb 含量差异显著. 松江城河流沉积物重金属污染也是毒性重金属区域内差异大, 而毒性弱的重金属区域差异小, 且区域内重金属污染差异与河流级别相关性小.

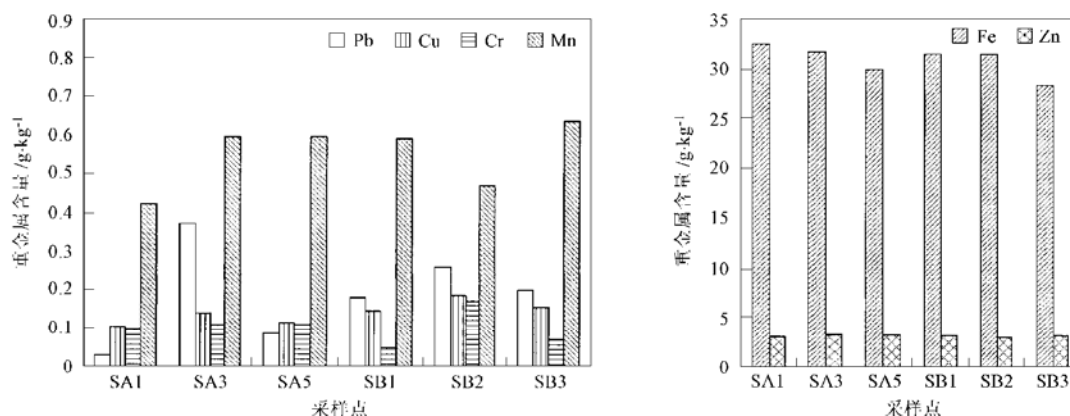


图 2 松江城河流沉积物重金属污染区域特征

Fig. 2 The characters and diversity- region of heavy metals in rivers sediments of Songjiang

图 3 为朱家角河流沉积物重金属含量分布与区域特征, 其中 A, B, C 分别代表较大型, 中型和小型河流. 区域内河流沉积物重金属含量一般 $Fe > Zn$, 而 Cu, Cr, Pb 和 Mn 随各样点不同而不同. 沉积物 Fe 含量一般在 25.0~32.6g/kg 之间, 区域内河流沉积物 Fe 的含量一般小型河流略高于中型和较大型河流, 区域内河流沉积物样点 Fe 含量均值偏离度在 -13.2%~13.6%, 区域内河流沉积物 Fe 含量差异较小. 沉积物 Zn 的含量在 3.16~3.44g/kg 之间, 区域内河流沉积物 Zn 的含量与河流级别相关小, 区域内河流沉积物样点 Zn 含量均值偏离度在 -3.73%~4.85%, 区域内河流沉积物 Zn 含量差异小. 沉积物 Mn 含量在 0.45~0.60g/kg 之间, 区域内河流沉积物 Mn 含量差异与河流级别大小相关小, 区域内河流沉积物 Mn 含量均值偏离度在 -14.5%~17.3%, 区域内河流沉积物 Mn 含量差异略微明显. 沉积物 Cr 的含量在 0.06~0.20g/kg 之间, 区域内一般较大型河流沉积物 Cr 含量略大于小型和中型, 区域内河流沉积物样点 Cr 含量均值偏离度在 -55.5%~47.6%, 区域内河流沉积物 Cr 含量差异明显. 沉积物 Cu 的含量在 0.07~0.16g/kg 之间, 区域内沉积物 Cu 含量与河流级别差异相关

小, 区域内河流样点沉积物 Cu 均值偏离度在 -37.5%~38.4%, 区域内河流沉积物 Cu 含量差异明显. 沉积物 Pb 的含量在 0.03~1.00g/kg 之间, 区域内河流沉积物 Pb 的含量一般中型和小型大于较大型河流沉积物, 区域内河流沉积物样点 Pb 均值偏离度在 -90.4%~228%, 区域内河流沉积物 Pb 含量差异特显著.

朱家角河流沉积物一些毒性重金属区域内分布差异大, 毒性弱的重金属区域内分布相对差异小, 而朱家角河流沉积物重金属污染差异与河流级别同样相关性不大.

2.2 3 镇河流沉积物重金属污染度特征

小城镇河流沉积物重金属实际测量值与不同沉积物背景值^[8]比较可以反映小城镇河流重金属污染度的特征, 本文分别选择土壤一级质量标准, 土壤二级质量标准^[9]以及污泥重金属最高施用量^[10] ($pH < 6.5$) 3 种背景值与小城镇河流沉积物重金属 (以 Pb, Cr, Cu 和 Zn 为例) 浓度测量值进行对比, 小于土壤一级质量标准的沉积物表示基本未受到污染, 土壤一级质量标准和土壤二级质量标准之间表示受到中等污染, 大于土壤二级质量标准小于污泥使用最高标准表示受到偏重污染, 而高于污泥施用

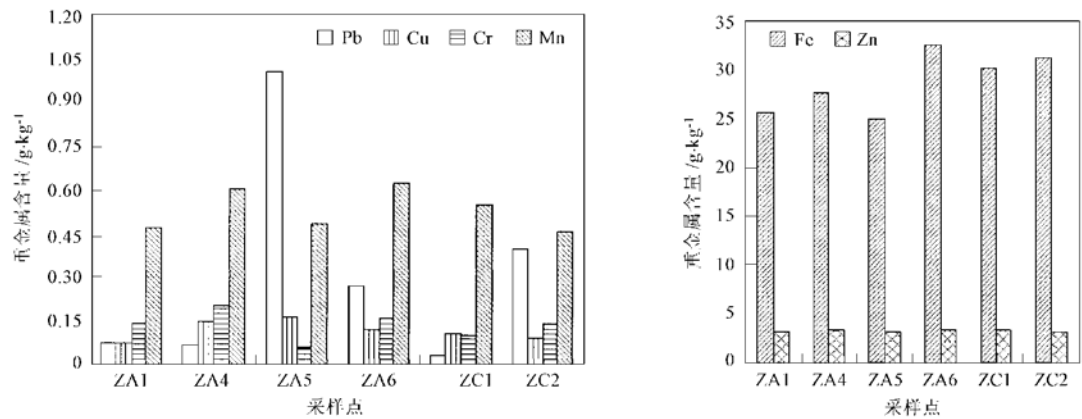


图 3 朱家角河流沉积物重金属污染区域特征

Fig. 3 The characters and diversity-region of heavy metals in rivers sediments of Zhujiacao

最高允许量则表示受到严重污染。

图 4 为 3 个小城镇河流沉积物 4 种重金属污染度的研究结果. 结果显示: 3 个小城镇河流沉积物 Zn 的含量远远超过污泥施用最高允许量, 处于极度污染状态, 3 个小城镇所有河流样点沉积物 Zn 含量均处于极度 Zn 污染状态, 可以间接反映上海市小城镇河网均受到严重的 Zn 污染, Zn 虽为弱毒性且为人体必须的微量元素, 但河流沉积物高 Zn 含量必然影响水质和水体生物饮食安全。

作为人体必需的微量元素的 Cu 与 Pb 均属于毒性较强的微量重金属, 图 4 结果显示, 枫泾镇较大型河流沉积物 Cu 处于中度污染, 而中型和小型河流沉积物 Cu 污染度均处于偏重度污染. 松江城河流沉积物样点 Cu 均处于偏重度污染, 中型河流沉积物 Cu 污染比较大型河流污染相对严重. 朱家角河流沉积物 Cu 污染中型河流处于偏重度污染, 而较大型和小型河流处在中度和偏重度污染且较大型河流 Cu 污染差异最大. Pb 土壤二级标准与施用污

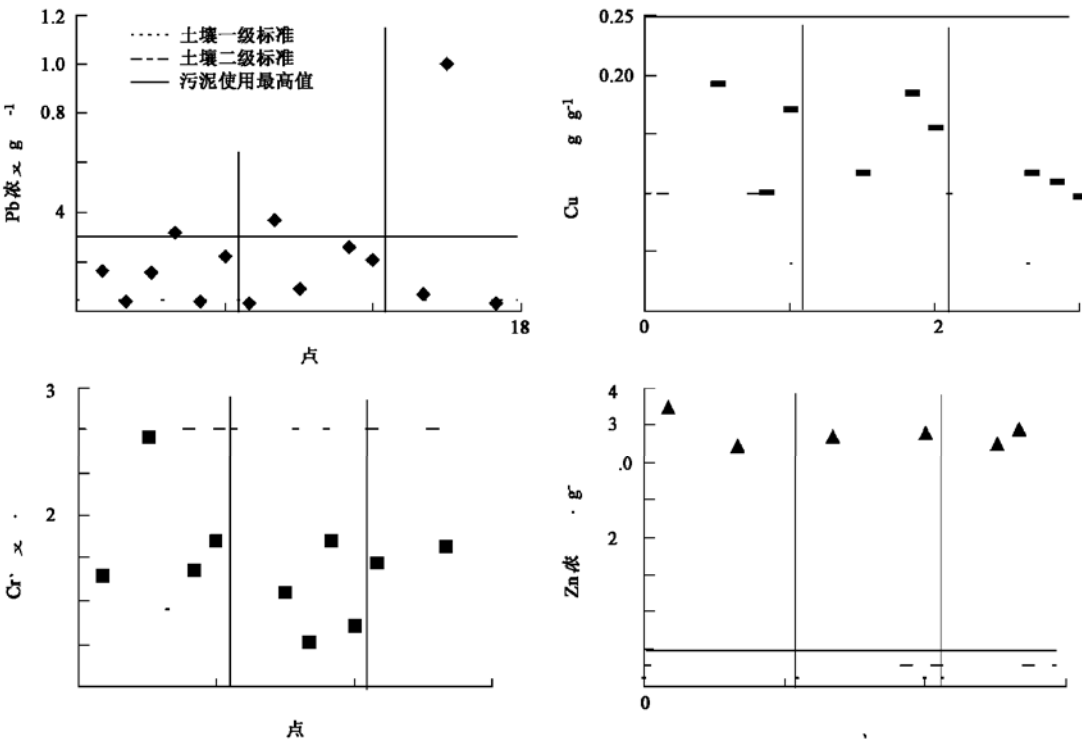


图 4 河流沉积物测定值与不同背景值比较结果

Fig. 4 Comparison heavy metals between measure and back-settings of sediments

泥允许最高值一样, Pb 作为一种毒性强的重金属, 河流沉积物 Pb 污染程度将直接影响水质.

图 4 结果显示枫泾镇河流沉积物 Pb 污染程度区域差异较大, 33. 3% 处于未污染状态, 50% 处于中度污染状态, 而 16. 7% 处于严重污染状态, 相对而言中型河流 Pb 污染程度最为显著. 松江城中型河流沉积物 Pb 污染程度均为中度污染, 而较大型河流沉积物 Pb 污染程度差异较大, 其中 33. 3% 处于严重污染, 66. 7% 处于未污染和轻污染状态. 朱家角镇较大型河流沉积物 Pb 污染均处于轻污染, 而中型河流沉积物处于近重度污染和严重污染, 小型河流沉积物 Pb 污染区域差异大, 半数样点未污染, 半数样点严重污染.

枫泾镇所有河流样点 Cr 污染均处于中度污染, 中型河流 Cr 污染相对显著. 松江城较大型河流样点均处于轻污染状态且区域差异小, 而中型河流样点 3 个样点中, 一个样点处于中度污染, 另 2 个处于未污染状态. 朱家角河流除一个中型河流样点 Cr 处于未污染状态, 其他样点均处于中度污染状态.

2.3 3 镇河流沉积物重金属相关性与来源分析

表 1 为枫泾镇河流沉积物重金属相互间及与总磷线性相关统计(框圈> 0. 5), 结果显示: 枫泾镇河流沉积物 Cr-Cu, Cu-TP, Cr-TP, Mn-Zn, Fe-Zn, Fe-Mn 两两相关性较好, 其中 Zn-Mn 相关系数达 0. 99, 而根据已有的研究结果表明, 重金属与 Fe 元素相关性较好, 自然来源可能性大, 反之人工污染源可能大, 小城镇河流沉积物总磷主要来源于生活污水, 本研究将总磷与各重金属做相关分析, 相关性好说明生活污水的排放可能是这类重金属的主要来源. 枫泾镇河流沉积物 Fe-Mn, Fe-Zn 相关性好, 而 Fe-Cu, Fe-Pb, Fe-Cr 相关性差, 这说明枫泾镇河流沉积物 Mn 自然来源为主, 而 Cu, Pb, Cr 可能以人工

表 1 枫泾镇河流沉积物重金属, TP 两两线性相关系数

Table 1 Correlation between Pb, Cu, Cr, and Mn, Fe, Zn, TP on rivers sediments from Fengjing

	Pb	Cu	Cr	Mn	Fe	Zn	TP
Pb	1						
Cu	0. 20	1					
Cr	0. 19	0. 75	1				
Mn	0. 01	0. 08	0. 03	1			
Fe	0. 20	0. 21	0. 12	0. 73	1		
Zn	0. 01	0. 11	0. 04	0. 99	0. 70	1	
TP	0. 30	0. 77	0. 88	0. 12	0. 25	0. 16	1

污染来源为主. 虽然 Fe-Zn 相关性也好, 但沉积物

Zn 处于极度污染状态, Zn 污染已经成为区域环境污染问题, 显然人工来源是其主要途径.

从 TP 与 Cr, Cu 相关性较好, 而与 Fe, Mn, Pb 相关性差, 说明枫泾镇河流沉积物中的 Cr, Cu, 生活污水可能是其主要来源, 同时印证 Cu, Pb, Cr 可能以人工污染来源为主. 河流沉积物 Pb 主要来源应为街道灰尘, 大气沉降和农田养分流失.

表 2 为松江城河流沉积物重金属及总磷线性相关统计(框圈> 0. 5), 结果显示: 松江城河流沉积物 Zn-Mn, Cu-TP, Fe-Zn 两两相关较好, 其中 Zn-Mn 相关系数达 0. 99. 松江城河流沉积物 Fe-Zn, Fe-Mn 相关性中等, 而 Fe 与 Cr, Fe 与 Cu, Fe 与 Pb 相关性极差. 松江城河流沉积物 Fe 与其他重金属的相关性程度均明显小于枫泾镇, 说明松江城河流沉积物重金属主要以人工污染源为主. TP 与 Cu 相关性较好, 说明松江城河流沉积物 Cu 来源可能与生活污水有关. TP 与 Pb 的相关性也好于与其他元素的相关性, 这一点与枫泾镇的研究结果相似(表 1), 原因是临河居民生活污水以直接倾倒为主, 而 Pb 的主要赋存体为街道灰尘, 生活污水地面冲洗成为河流沉积物 Pb 的一个较主要来源.

表 2 松江城河流沉积物重金属, TP 两两线性相关系数

Table 2 Correlation between Pb, Cu, Cr, and Mn, Fe, Zn, TP on rivers sediments from Songjiang

	Pb	Cu	Cr	Mn	Fe	Zn	TP
Pb	1						
Cu	0. 47	1					
Cr	0. 06	0. 13	1				
Mn	0. 13	0. 02	0. 29	1			
Fe	0	0. 03	0. 07	0. 49	1		
Zn	0. 10	0. 01	0. 35	0. 99	0. 53	1	
TP	0. 41	0. 86	0. 05	0. 18	0. 26	0. 14	1

表 3 为朱家角河流沉积物重金属及 TP 线性相关统计(框圈> 0. 5), 结果显示: 朱家角河流沉积物 Zn-Mn, Pb-TP 相关性好, 其中 Zn-Mn 相关系数达到 0. 91. 朱家角镇河流沉积物 Fe 与其他重金属相关性均较差, 说明朱家角河流沉积物重金属来源以人工污染源为主, 这与朱家角是个工业重镇有关, 而 TP 与 Pb 的相关性最好, 生活污水冲刷街道灰尘成为朱家角河流沉积物 Pb 的来源, 这与朱家角镇同时又是一个典型的旅游镇, 生活污水(居民生活, 餐饮服务)排放强度高于松江城和枫泾镇, 所以 TP 与 Pb 的相关性明显好于松江城和枫泾镇.

表 3 朱家角河流沉积物重金属, TP 两两线性相关系数
Table 3 Correlation between Pb, Cu, Cr, and Mn, Fe, Zn, TP
on rivers sediments from Zhujiajiao

	Pb	Cu	Cr	Mn	Fe	Zn	TP
Pb	1						
Cu	0.34	1					
Cr	0.47	0.05	1				
Mn	0.15	0.12	0.26	1			
Fe	0.11	0.08	0.12	0.16	1		
Zn	0.09	0.09	0.09	0.91	0.22	1	
TP	0.71	0.37	0.24	0.01	0.01	0.06	1

3 结 论

(1) 上海市小城镇河流沉积物受到不同程度的重金属污染, 沉积物 Zn 的极度污染已经成为上海市小城镇河流重金属污染的区域性环境问题. 沉积物 Pb 和 Cu 污染也是上海市小城镇河流重金属污染的一大特征, 且区域差异性较大.

(2) 毒性弱的 Fe, Mn, Zn 沉积物区域污染差异性相对小, 而毒性强的 Pb, Cu, Cr 区域差异性相对较大, 沉积物重金属污染一般中型河流污染相对稍突出.

(3) 富含磷的小城镇河流沉积物由于几类重金

属严重污染, 污泥均已不能用作农田施用.

(4) 小城镇生活污水的地面冲淋是河流沉积物 Pb 的一个重要来源.

参考文献:

[1] Forstner V. Metal Pollution in the Aquatic Environment[M]. Berlin: Springer. Verlag, 1978. 110~ 192.

[2] 贾振邦, 赵智杰, 杨小毛, 等. 洋浦河, 茅洲河和东宝河沉积物中重金属的污染与评价[J]. 环境化学, 2001, 20(3): 212~ 217.

[3] 王静雅, 李泽琴, 程温莹, 等. 湖相沉积物中重金属环境污染研究进展[J]. 地球科学进展, 2004, 19(增刊): 434~ 438.

[4] 胡雪峰, 许世远, 陈振楼, 等. 上海市郊中小河流氮磷污染特征[J]. 环境科学, 2001, 22(6): 66~ 71.

[5] 张大弟, 张晓红, 章家骥, 等. 上海市郊区非点源污染综合调查评价[J]. 上海农业学报, 1997, 13(1): 31~ 36.

[6] Li X D, Wai O W H, Li Y S, *et al.* Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River Estuary [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15: 567~ 581.

[7] Long E R, Donald D D M, *et al.* Incidence of Adverse Biological Effects With In Ranges of chemical Concentrations in Marine and Estuary Sediments [J]. Environmental Management, 1995, 19: 81~ 97.

[8] 中国科学院南京土壤研究所. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 27~ 39.

[9] 国家环保局. 土壤环境质量标准 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1995.

[10] 国家城乡建设环境保护部. 农用污泥中的污染控制标准 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1984.