

不同污染类型河流沉积物的汞、铅、锌污染特征研究

郑娜^{1,2}, 王起超^{1**}, 郑冬梅^{1,2}, 张少庆¹

(1. 中国科学院 东北地理与农业生态研究所, 吉林 长春 130012; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究了葫芦岛市3条具有不同污染源类型河流的沉积物中 Hg, Pb, Zn 的分布特征, 应用相关性、富集系数以及首次引入富集系数比 (R) 来表征不同污染类型河流沉积物重金属间的相对污染程度及来源。结果表明: 源于氯碱厂 Hg 污染的五里河沉积物中 Hg, Pb, Zn 含量平均值分别超过区域沉积物背景值 662, 2.21, 4.51 倍; 受锌冶炼厂废水污染的茨山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 含量平均值超过区域沉积物背景值 1 888, 63.89, 123.6 倍; 受土壤污染的连山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 含量平均值超过区域沉积物背景值 10.43, 2.50, 2.88 倍。五里河沉积物中 Hg 来源与 Pb, Zn 不同; 茨山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 来自于同一污染源。

关键词: 沉积物; 汞; 铅; 锌; 富集系数比; 锌冶炼; 氯碱

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2007)02-0155-04

Study on Mercury, Zinc, Lead Contamination to Sediments in Rivers Contaminated by Different Pollution Sources

ZHENG Na^{1,2}, WANG Qi-chao^{1**}, ZHENG Dong-mei^{1,2}, ZHANG shao-qing¹

(1. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012;

2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: Here, the distribution characteristics of mercury, lead, zinc in the sediment of three rivers of Huludao City, China contaminated by different pollution sources were investigated by enrichments factors using Fe as a normalizer, the ratio of enrichment factors (R) which was used firstly and correlation matrices. The Hg, Pb, Zn average contents in sediment of Wuli River which was contaminated by chlor-alkali were 663, 3.21, 5.51 times as high as the regional sediment background value, respectively. Those of Cishan River which was contaminated by zinc smelting plant were 1 889, 64.89, 124 times as high as the regional sediment background value, respectively. Those of Lianshan River which was contaminated by contaminated soil were 11.43, 3.50, 3.88 times as high as the regional sediment background value, respectively. The source of Hg in sediment of Wuli River is different from Pb, Zn, and the source of Hg, Pb, Zn in sediment of Cishan River is the same one.

Key words: sediment; mercury; lead; zinc; ratio of enrichment factor; zinc smelting; chlor-alkali

工矿业废水导致水体沉积物中重金属污染, 不仅严重影响水生生态环境, 而且成为潜在的二次污染源, 形成长期污染。目前, 对河流沉积物中重金属的污染研究很多^[1~3], 但对于同一污染地区不同污染类型河流的沉积物中不同重金属分布差异和特征则鲜有报道。葫芦岛市的五里河历史上曾经长期受到氯碱工业排放 Hg 的污染(1992年汞电极停止使用), 茨山河受纳锌冶炼厂排放的 Hg, Pb, Zn 等重金属, 连山河则是没有明显点源污染的河流。本文研究了上述3条河流沉积物中 Hg, Pb, Zn 的分布特征, 采用富集系数、富集系数比和相关性矩阵的方法探讨了受氯碱厂、锌冶炼厂和土壤污染河流沉积物的差异。

1 实验方法

1.1 研究地点

葫芦岛市位于辽东湾岸边, 大陆性气候明显, 四季分明。年平均气温在 8.2~9.2℃, 平均降水量在 560~630 mm。葫芦岛市以石油化工、有色冶金、机械造船和能源电力为支柱产业。五里河, 茨山河, 连山河是贯穿葫芦岛市的3条主要河流, 常年受到锌冶炼、氯碱工业的污染。五里河主要受氯碱厂废水排放的污染(直到1992年 Hg 电极才停止使用), 茨山河主要受到锌冶炼厂含 Hg 废水直接排放的污染, 连山河受到污染土壤的非点源污染。

收稿日期: 2006-08-24 ** 通讯作者

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(项目编号: kzcxs3-sw-437)

作者简介: 郑娜, 女, 生于1978年, 博士研究生。主要从事污染物环境行为及其控制的研究工作。E-mail: zhengnalzz@hotmail.com

1.2 采样及样品分析

根据河流特点和污染源分布特征,采用抓斗式采样器对五里河、茨山河、连山河表层(0~20 cm)沉积物自西向东进行了采集。其中五里河设置了9个采样点,茨山河设置了5个采样点,连山河设置了3个采样点,并且分别在五里河、茨山河进行了剖面沉积物的采集。共采集沉积物153个样品。沉积物样品置于塑料袋中,在阴凉通风处风干。剔除砾石、屑及贝壳、杂草等动植物残体,研磨后过80目的筛子,装袋以备分析。

沉积物样品中 Hg 的测定采用 $V_2O_5-H_2SO_4-HNO_3$ 消化法消解,用 F732-V 智能型冷原子吸收测汞仪(上海华光)测定总 Hg;Pb, Zn, Fe 的测定采用 HNO_3-HClO_4-HF 消化法消解,用 GBC932AA 型火焰原子吸收(澳大利亚 GBC 科学仪器公司)测定,每个样品取平行样。用沉积物(GBW08301)标准参考样品检验,沉积物 Hg, Pb, Zn, Fe 回收率分别为:99.7%~112.28%,88.59%~105.43%,85.51%~94.24%,76.49%~98.38%,沉积物 Hg, Pb, Zn, Fe 的检出限分别为0.006,0.034,0.068,0.401 $\mu g/ml$ 。

2 结果与讨论

2.1 河流沉积物中 Hg, Pb, Zn 的含量

五里河、茨山河、连山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 的含量见表1。从表1可以看出3条河流的沉积物都受到不同程度的污染。源于氯碱厂汞污染的五里河沉积物中 Hg, Pb, Zn 含量平均值分别超过区域沉积物背景值^[4]662,2.21,4.51倍;受锌冶炼厂废水污染的茨山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 含量平均值超过区域沉积物背景值1888,63.89,123.6倍;受土壤污染的连山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 含量平均值超过区域沉积物背景值10.43,2.50,2.88倍。茨山河沉积物中的 Hg, Pb, Zn 的含量远高于五里河、连山河;而五里河沉积物中 Hg 含量高于连山河,Pb, Zn 含量与连山河接近。

地累积指数 I 由下列方程式计算^[5]: $I = \log_2(C_n/1.5B_n)$,其中, C_n 为样品中元素 n 的浓度(mg/kg); B 为地球化学背景值的浓度(mg/kg)^[5],1.5为常数。以地累积指数来评价河流沉积物的污染程度,3条河流中 Hg, Pb, Zn 的污染程度均有如下规律: $Hg > Zn > Pb$ 。属于中度污染的有:五里河的 Pb, Zn 和连山河的 Hg, Pb, Zn;极强污染:五里河的 Hg、茨山河的 Hg, Pb, Zn。由此可见,茨山河 Hg, Pb, Zn 污染最为严重,五里河次之,连山河最轻。

2.2 沉积物中 Hg, Pb, Zn 的水平分布

图1为五里河、茨山河、连山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 的水平分布图。五里河、茨山河的上游、下游主要以河边主要的排污口(W2,C5)来界定。从图1中可以看出五里河,茨山河,连山河沉积物中重金属分布有如下规律:五里河沉积物中 Hg 的污染集中在氯碱厂排污口(W2)以下地区,而沉积物中的 Pb, Zn 污染在氯碱厂排污口上游已经发生;Pb, Zn 含量变化相似,越向下游污染越重,下游河段沉积物中重金属含量明显升高。茨山河上游 Hg, Pb, Zn 含量均较低,锌厂排污口(C5)附近沉积物的3种元素含量急剧升高,受河口潮汐作用,在锌冶炼厂排污口以上的河段也出现明显重金属污染。连山河河流沉积物中的 Hg, Pb, Zn 的含量变化相似,污染相对较轻,但沿程逐渐上升。

2.3 沉积物中 Hg, Pb, Zn 的垂直分布

本文以五里河下游的高把屯剖面(W6)、茨山河茨山南桥剖面(C4)为例研究河流沉积物中重金属的垂直分布。表2为五里河、茨山河河流沉积物剖面图。从表2可知五里河沉积物中的 Hg 在25~30 cm 处含量最高,从25 cm 到表层逐渐减少,这是由于葫芦岛地区氯碱工业自1998年停止了 Hg 电极的使用,虽然以前沉积物对 Hg 有一定的累积,但河流中 Hg 的污染近年来已经得到缓解;五里河沉积物中的 Pb 在25~30 cm 处出现最高值,Zn 则在15~20 cm 处出现最高值,二者均在10~15 cm 处出现最低值,

表1 五里河,茨山河,连山河沉积物中汞、铅、锌的含量 mg/kg

河流名称	金属	最小值	中值	最大值	平均值	标准偏差	I	级别
五里河	Hg	0.04	17.05	82.25	23.20	20.46	8.79	6
	Pb	22.68	67.96	280.42	81.57	50.86	1.12	2
	Zn	61.11	190.01	3210	369.6	561.3	1.88	2
茨山河	Hg	0.34	43.97	203.8	66.11	62.30	10.30	6
	Pb	44.08	1612	3845	1630	1297	5.44	6
	Zn	106.9	5882	19788	8363	7246	6.38	6
连山河	Hg	0.21	0.35	0.91	0.40	0.24	2.93	3
	Pb	35.88	74.80	163.63	87.99	55.21	1.22	2
	Zn	53.92	227.47	523.43	260.6	200.2	1.37	2

表2 五里河、茨山河河流沉积物中重金属 mg/kg

地点	深度(cm)	Hg	Pb	Zn
五里河高把屯桥	0~5	9.26	67.96	233.41
	5~10	14.468	56.07	146.56
	10~15	20.495	28.75	150.40
	15~20	29.995	98.40	474.49
	20~25	34.984	100.61	346.46
	25~30	43.601	104.63	294.10
	30~35	21.681	62.61	199.14
茨山河茨山南桥	0~5	38.976	2026.81	3097.24
	5~10	48.793	2584.58	5390.05
	10~15	39.593	1612.49	3157.54
	15~20	33.834	1449.83	3115.43

说明在过去的某个时期也发生过 Pb, Zn 污染,但逐渐也得到了缓解,Pb, Zn 的污染与 Hg 不是同步发生。而10 cm 以上 Pb, Zn 含量靠近表层有上升趋势,说明五里河 Pb, Zn 污染在近几年有所加剧。

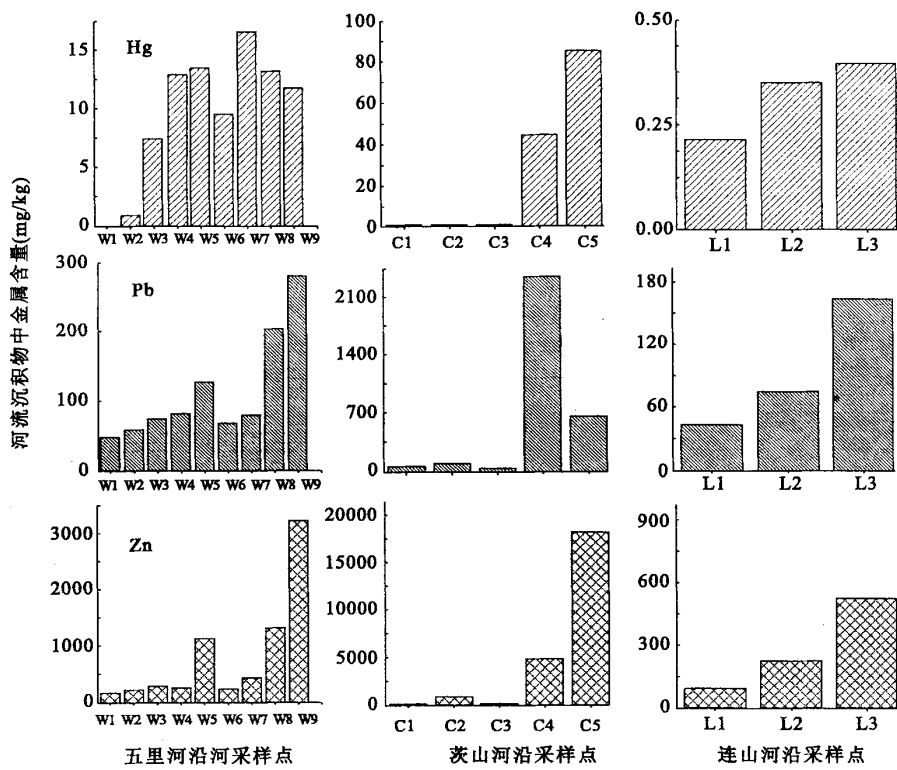


图1 五里河、茨山河、连山河河流沉积物中重金属的水平分布

茨山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 的垂直分布样式相类似,并且均在5~10 cm 处有最高值,说明茨山河 Hg, Pb, Zn 的沉积是同步进行的,具有相同的污染源。表层沉积物 Hg, Pb, Zn 含量降低表明近些年来由于锌厂加强了污染治理,茨山河的污染已经得到缓解。

2.4 沉积物中 Hg, Pb, Zn 的来源分析

对沉积物中重金属进行相关性分析(见表3),可以看出连山河、五里河沉积物中 Pb, Zn 的相关性显著,但分别与 Hg 不相关,说明五里河沉积物中的 Pb, Zn 有相同的污染源^[6],而与 Hg 不同。五里河沉积物中的 Hg 来源于氯碱工业的污染,而氯碱工业并不排放 Pb, Zn,所以五里河的 Pb, Zn 可能来自周围受大气沉降污染的土壤。连山河沉积物中的 Pb, Zn 相关性显著,分别与 Hg 没有相关性,河流周围没有明显的污染源,且沉积物中 Pb, Zn 的含量接近五里河沉积物,由此可见沉积物中 Pb, Zn 与五里河沉积物中的 Pb, Zn 可能有相同的污染源。茨山河沉积物中的 Hg, Pb, Zn 的相关性显著,说明三者的污染源相同,即锌冶炼厂废水的排放。

2.5 沉积物中金属的富集系数

应用富集系数^[7]分析沉积物中重金属的污染程度,公式如下: $EF = (Cx/C_{Fe})_s / (Cx/C_{Fe})_c$ 。理论上,富集系数可用沉积物中某元素含量与参比元素(如 Fe)的比值 $(Cx/C_{Fe})_s$ 与流域物源区土壤或岩石的相应数值 $(Cx/C_{Fe})_c$ 之比表示。由于 Fe 是地壳中普遍存在的元素,故选其作为参比元素。本文 $(Cx/C_{Fe})_c$ 值取自辽宁水系沉积物中元素丰度^[8]。Brich(2003)曾对沉积物中的重金属的富集系数进行分级,当 $EF < 1$,没有富集; $1 < EF < 3$,轻微富集; $3 < EF < 5$,中度富集; $5 < EF < 10$,富集较为严重; $10 < EF < 25$,严重富集; $25 < EF < 50$,重度富集; $EF > 50$,极度富集。

表3 河流沉积物中汞、铅、锌的相关性分析

		Hg	Pb	Zn
五里河	Hg	1.000		
	Pb	-0.2102(38)	1.000	
	Zn	-0.1918 (38)	0.9143(38) *	1.000
茨山河	Hg	1.000		
	Pb	0.7572(16) *	1.000	
	Zn	0.7767(16) *	0.8734 (12) *	1.000
连山河	Hg	1.000		
	Pb	0.2717(5)	1.000	
	Zn	0.4868(5)	0.9950(5) *	1.000

* $p < 0.01$; 括号中的数字为样本数。

表4 五里河、茨山河、连山河沉积物中金属的富集系数

采样点	五里河			采样点	茨山河			采样点	连山河		
	Hg	Pb	Zn		Hg	Pb	Zn		Hg	Pb	Zn
W1	1.670	3.020	4.260	C1	58.07	4.35	3.48	L1	15.90	4.49	3.59
W2	50.58	4.611	6.512	C2	13.95	6.01	18.64	L2	14.61	4.36	4.96
W3	507.0	7.253	10.430	C3	46.80	3.43	3.11	L3	19.31	11.18	13.37
W4	774.8	7.032	8.483	C4	1484	110.0	85.49				
W5	947.5	12.86	42.75	C5	1346	14.53	150.9				
W6	561.8	5.751	7.384								
W7	1221	8.341	17.01								
W8	645.6	14.31	34.28								
W9	870.1	29.8	127.8								

五里河、茨山河、连山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 的富集程度有如下规律(表4):五里河上游沉积物中 Hg 的富集系数小于 Pb, Zn;从氯碱厂排污口开始,Hg 的富集系数远高于 Pb, Zn;而沉积物中 Pb, Zn 的富集系数接近。茨山河采样点沉积物中 Hg 的富集高于 Pb, Zn。连山河沉积物中的 Hg, Pb, Zn 的富集系数接近。3条河流中茨山河 Hg, Pb, Zn 污染最为严重,五里河次之,连山河最轻,与地累积指数方法得出的结论相一致。

2.6 不同污染源类型的沉积物中 Hg, Pb, Zn 富集系数比的差异

引入富集系数比 R 进一步研究不同污染源河流沉积物中重金属的污染特征。富集系数比的计算公式为: $R_{xy} = EF_x / EF_y$ 。其中, EF_x 是元素 x 的富集系数; EF_y 为元素 y 的富集系数; R_{xy} 为元素 x 对元素 y 的富集系数比。综合3条河流沉积物中 Hg, Pb, Zn 的垂直分布规律和相关分析以及富集系数的比较,得出富集系数比的规律:在五里河收费站(W₁)采样点以及受非点源污染的连山河受 Hg, Pb, Zn 污染较轻,Hg/Pb、Hg/Zn 的富集系数比为: $1 < R_{Hg/Pb} < 5, 1 < R_{Hg/Zn} < 5, R_{Zn/Pb} \approx 1$;五里河化肥桥采样点(W₂)距离排污口较近,该处的沉积物受到严重影响,Hg/Pb、Hg/Zn、Zn/Pb 的富集系数比为: $5 < R_{Hg/Pb} < 20, 5 < R_{Hg/Zn} < 20, R_{Zn/Pb} \approx 1$;受氯碱工业污染的五里河下游,Hg 污染程度远高于 Pb, Zn,并且 Hg 与 Pb, Zn 的来源不同,Pb, Zn 可能来源于岸边受污染的土壤或小型加工企业,Hg/Pb、Hg/Zn、Zn/Pb 的富集系数比为: $R_{Hg/Pb} > 20, R_{Hg/Zn} > 20, R_{Zn/Pb} \approx 1$ 。

茨山河的 Hg, Pb, Zn 主要来源于锌冶炼厂废水的排放,3种金属在沉积物中的沉积是同步进行的,绝大多数采样点 Hg/Pb、Hg/Zn、Zn/Pb 的富集系数比为: $1 < R_{Hg/Pb} < 20, 1 < R_{Hg/Zn} < 20, R_{Zn/Pb} \approx 1$ 。由此可以看出,葫芦岛市不同污染类型的河流沉积物中 Hg, Pb, Zn 相互间的富集系数比具有一定的规律性,对沉积物中金属的污染来源的分析判定具有一定的意义。

3 结 论

(1)葫芦岛市不同污染类型的河流 Hg, Pb, Zn 污染有如下规律:五里河 Pb, Zn 和连山河的 Hg, Pb, Zn 属于中度污染,五里河的 Hg 污染、茨山河的 Hg, Pb, Zn 污染属于极强污染。

(2)五里河沉积物中 Hg 来源于氯碱工业,Pb, Zn 的来源与 Hg 不同;茨山河沉积物中 Hg, Pb, Zn 的污染来源于锌冶炼厂的排放。连山河沉积物中的 Hg, Pb, Zn 可能来源于受大气沉降污染的土壤,但 Hg 与 Pb, Zn 的污染来源不同。

(3)葫芦岛市不同污染类型的河流沉积物中 Hg, Pb, Zn 相互间的富集系数比具有一定的规律性,有助于对沉积物中金属的污染来源的分析判定。

参考文献:

[1] Isaac R, Santos, Emmanoel V, et al. Heavy metal contamination in coastal sediments and soil near the Brazilian Antarctic Station, King George Island[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005; 50, 185—194.

[2] Roach A C. Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia using normalization models and sediment quality guidelines[J]. Marine Environmental Research, 2005(59): 453—472.

[3] 王晓军,潘恒健,杨丽原,等. 南四湖表层沉积物重金属元素的污染分析[J]. 海洋湖沼通报, 2005(2): 22—28.

[4] 孙振永. 辽宁水系沉积物元素丰度及典型矿区地球化学特征[J]. 辽宁地质, 1992(2): 97—107.

[5] Forsner U, Ahlf W, Calmano W. Sediment criteria development contributions from nvironmental geochemistry to water quality management[A]. Heling D, Rothc P, Forstner U. Sediments and environmental geochemistry: selected aspects and case histories[C]. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1990. 311—338.

[6] 甘居利,贾晓平,李纯厚,等. 南海北部陆架区表层沉积物中重金属分布河污染状况[J]. 热带海洋学报, 2003(22)1: 36—42.

[7] Szefer P, Skwarzec B. Distribution and possible sources of some elements in the sediment cores of the southern Baltic[J]. Mar Chem., 1988, 23: 109—129.