

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2022.03.005

城市重污染河流沉积物营养盐和重金属分布及潜在生态风险

李 勇^{1,2,3}, 单雅洁², 程 浩², 吴旭雨², 钱佳宁²,
冯家成², 徐 鸿², 李 娜², 楼睿焘²

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098;
3. 河海大学水资源高效利用与工程安全国家工程研究中心, 江苏 南京 210098)

摘要:以南京市南河为研究对象,采集 4 个断面的沉积物柱状样(0~120 cm)分析其总氮(TN)、总磷(TP)、有机质(OM)及重金属(Cr、Ni、Cu、As、Cd、Hg、Pb 和 Zn)的含量,并采用潜在生态风险评价及相关性分析等方法,揭示黑臭河道底泥中营养元素和重金属的垂向分布特征及潜在生态风险。结果表明:南河沉积物中营养元素和重金属含量呈明显的空间差异特征,其中北部河段 TN、TP 和 OM 的含量明显高于南部;深度方向上,TN 和 TP 均随深度先增加后减少,且在 40~80 cm 深度处含量最高。南河的南部和北部沉积物中重金属含量均较高,其中南部的 Ni、Cd 和 Pb 及北部的 Cu、Hg 和 Zn 的含量均为中部的 2 倍以上;深度方向上,除 Hg 和 Zn 外,各重金属含量在 60 cm 以内呈现随深度逐渐增加的趋势。潜在生态风险评价显示,各断面 Hg 和 Cd 均达到极强生态危害,其次是 Ni 和 Zn,而 As 的危害程度相对较小。相关性分析显示,沉积物中 Cu 与 TP、TN 和 OM 呈极显著相关,Ni 和 Cr 呈极显著正相关且都与 Zn 呈显著正相关,Cd、Pb、As 和 Zn 之间两两呈显著正相关。总体上,南河底泥重金属及营养元素污染较严重,且存在复合污染的趋势。

关键词:城市污染河道;柱状沉积物;营养元素;重金属;潜在生态风险;南京市

中图分类号:X522 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-1980(2022)03-0031-08

Distribution and potential ecological risks of nutrient elements and heavy metals in sediments of a heavily polluted urban river

LI Yong^{1,2,3}, SHAN Yajie², CHENG Hao², WU Xuyu², QIAN Jianing²,
FENG Jiacheng², XU Hong², LI Na², LOU Ruitao²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;
3. National Engineering Research Center of Water Resources Efficient Utilization and Engineering Safety, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: To reveal the vertical distribution characteristics and potential ecological risk of nutrient elements and heavy metals in the sediment of a black and odorous urban river, taking the Nanhe River in Nanjing City as an example, sediment columnar samples (0 ~ 120 cm) from four sections were collected to analyze contents of total nitrogen (TN), total phosphorus (TP), organic matter (OM) and heavy metals (Cr, Ni, Cu, As, Cd, Hg, Pb, and Zn), and their potential ecological risk assessment and correlation analysis were studied. Results show that the nutrients and heavy metals in the sediment exhibited wide spatial differences, which is that the contents of TN, TP and OM in the sediments of northern section were significantly higher than those in the southern section. TN and TP increased with the depth and then decreased, with peaks at the depth of 40 ~ 80 cm. Contents of heavy metals in the southern and northern sections were higher, particularly the contents of Ni, Cd, and Pb in the sediments in the southern section and the contents of

基金项目: 国家自然科学基金(51879081,51579074)

作者简介: 李勇(1974—),男,教授,博士,主要从事河湖水环境综合治理及土壤地下水污染防治研究。E-mail:liyonghh@163.com

引用本文: 李勇,单雅洁,程浩,等. 城市重污染河流沉积物营养盐和重金属分布及潜在生态风险[J]. 河海大学学报(自然科学版),2022,50(3):31-38.

LI Yong, SHAN Yajie, CHENG Hao, et al. Distribution and potential ecological risks of nutrient elements and heavy metals in sediments of a heavily polluted urban river [J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences),2022,50(3):31-38.

Cu, Hg, and Zn in the northern section reached more than twice of the middle section. Along the depth direction, except Hg and Zn, the content of heavy metals increased gradually with the depth within 60 cm. Potential ecological risk assessments showed that Hg and Cd in the sediments reached a very strong ecological hazard level, followed by Ni and Zn, while as showed little ecological hazard. Correlation analysis showed that Cu was significantly correlated with TP, TN, and OM, Ni and Cr were significantly positively correlated with Zn, and Cd, Pb, As, and Zn were significantly positively mutual-correlated. Heavy metals and nutrient elements in the sediment reached a high pollution level and showed a compound pollution trend.

Key words: urban polluted river; column sediment; nutrient; heavy metal; potential ecological risk; Nanjing City

随着城市化和工业化的快速推进,内河黑臭已经成为各城市普遍存在的环境污染问题,严重影响了城市的形象与居民的生活^[1],城市河流污染问题日益受到重视^[2]。研究发现,溶解在水中的污染物远低于1%,而超过99%的污染物仍然储存在沉积物中^[3]。沉积物作为河流生态系统的重要组成部分^[4],其中积累着大量的有机质、氮、磷等营养物质和重金属,是河道污染重要的源和汇^[5-6],也是水体黑臭的重要来源。

黑臭河道水体的生化条件发生了很大的变化,溶解氧(DO)和氧化还原电位(ORP)较低,酸碱度(pH)和电导率都不同于正常河道,并由此影响了水体及底泥中污染物的运移和转化^[7-8]。在各种污染物中,重金属因其毒性大、来源广泛和不可生物降解性而备受关注^[9]。已有研究表明,DO的变化与上覆水中重金属含量的变化有很强的相关性,DO较低时会加速重金属从沉积物释放到水体中^[10-11];Zang等^[12-13]研究发现,在酸性环境中,重金属释放大,当pH为2时,Cu、Pb、Cd和Ni等重金属释放量达到峰值;Kelderman等^[14-15]对重金属的释放潜力进行研究,发现其主要受底泥ORP的影响,表层底泥ORP较低时,会显著改变重金属形态分布特征。由此可见,黑臭河道不同的环境条件对底泥中重金属的分布、转化、释放都会产生不同程度的影响。因此,进行河道底泥中重金属元素含量及其垂直分布的研究可提供自然环境中重金属转移的信息,对河道保护及治理有着重要意义。

南京市建邺区与秦淮新河交叉的南河曾经是南京第一代夹江的组成部分,由于多年未进行彻底的清淤,目前淤泥深度局部达到2 m。淤泥中积累的大量重金属及持久性有机污染物,造成了南河水体发黑发臭现象,严重影响了进入秦淮河的水体水质及周边居住环境。随着南京市黑臭河道治理力度的加大,清除污染的底泥是其首要措施,但底泥污染程度、清理深度及底泥的处理处置影响着河道水体生态的恢复和周边的环境。基于此,本文以南京市黑臭河道南河为例,对其沉积物中氮、磷、有机质、重金属含量及其垂向分布特征进行分析,并通过潜在生态危害指数和地积累指数评价南河沉积物重金属污染状况,以期为城市黑臭河道的综合整治提供一定的理论支持。

1 材料与方法

1.1 研究区及样品采集与处理

南京市南河上接秦淮新河,下排秦淮河,全长约9.4 km,沿线共有13座桥梁,11座泵站,4座雨污合流排水口和多处排污口(图1)。南河水流由南向北,常年平均流量约为5 m³/s,平均水深约2.5 m,平均流速为0.1~0.2 m/s,上、下游断面分别设有控制闸,流速相对较小。

沉积物柱状样于2016年4月在南河的4个断面(1号、2号、3号和4号)采集(图1)。采集设备为内径7 cm的沉积物柱状采样器,1号、2号、3号和4号断面采样深度分别为40 cm、100 cm、100 cm和120 cm,每个采样点分别采集3个沉积物柱状样。采样后迅速按20 cm间距切割,将切割后的沉积物样带回实验室低温(-20℃)冷冻。沉积物样品经冷冻干燥仪冷冻干燥后,经玛瑙研钵研磨,过100目筛,自封袋封装,同批次样品设定3次平行试验。

1.2 检测指标及方法

底泥分析检测项目包括总氮(TN)、总磷(TP)、有机质(OM)及重金属Cr、Ni、Cu、As、Cd、Hg、Pb和Zn共计11项指标。其中TP采用酸溶-钼锑抗比色法测定;TN采用HJ171—2014《土壤质量 全氮的测量 凯式法》中的半微量凯式法测定;OM通过元素分析仪测定;Cr、Ni、Cu、Cd、Pb和Zn采用ICP-MS(电感耦合等离



图1 南河采样点位示意图

Fig. 1 Illustration of sampling sites in Nanhe River

子体质谱)测定;Hg 和 As 采用氢化物发生原子荧光法测定^[16]。

1.3 评价方法

沉积物中的 TN、TP 和 OM 评价标准参照加拿大安大略省环境和能源部发布的指南中关于引起生物毒性的含量^[17]部分(表 1)进行对比,其中 W_L 为低效应水平, W_S 为严重影响水平。当污染物质量比低于 W_L 时,无污染风险;在 W_L 和 W_S 之间时,为较低污染风险;高于 W_S 时,为较高污染风险^[17-18]。沉积物中的重金属参照 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中的标准(表 2)进行对比,并采用潜在生态危害指数法和地积累指数法对其进行综合评价。

1.3.1 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数法可以反映某一特定环境中单种污染物的影响和多种污染物的综合影响,并且可以定量划分潜在生态危害程度。本文采用 Hakanson 潜在生态危害指数法^[19]对沉积物重金属元素潜在生态危害进行评价,其计算方法如下:

$$C_{f,i} = C_i / C_{n,i} \quad E_{r,i} = T_{r,i} / C_{f,i} \quad R_i = \sum E_{r,i} \tag{1}$$

式中: $C_{f,i}$ 为重金属 i 相对于背景值的富集系数; C_i 为表层沉积物重金属浓度的实测值; $C_{n,i}$ 为相应重金属 i 的参比值,本文采用江苏省土壤重金属背景值作为参考(表 2)^[20]; $T_{r,i}$ 为不同重金属的生物毒性因子,主要反映重金属的毒性水平和生物对重金属污染的敏感程度; $E_{r,i}$ 为单一重金属潜在生态危害指数; R_i 为多种重金属潜在生态危害指数。通过计算可得 $E_{r,i}$ 与 R_i 值,其分级标准如表 3 所示^[19]。

表 2 重金属参比值与毒性响应系数

Table 2 Reference value of heavy metal and toxicity response coefficient

金属元素	参比值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	毒性响应 系数	土壤标准/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Cr	77.80	2	200
Ni	26.70	5	100
Cu	22.30	5	100
As	10.00	10	30
Cd	0.13	30	0.3
Hg	0.29	40	2.4
Pb	26.20	5	120
Zn	62.60	1	250

1.3.2 地积累指数

地积累指数 I_{geo} 通常称为 Muller 指数,广泛应用于沉积物中重金属污染程度的定量评价研究^[21-22], I_{geo} 越大,表明该地区重金属污染越严重。其计算公式为

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{D_n}{1.5B_n} \right) \tag{2}$$

式中: D_n 为样品中元素 n 的实测值, mg/kg ; B_n 为样品中元素 n 的地球化学背景值, mg/kg , 本文采用江苏省土壤背景值作为参考^[20]; 1.5 为修正指数,通常用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响。

地积累指数分级标准及对应污染程度如表 4 所示。

2 结果分析与讨论

2.1 南河沉积物营养元素分布特征

南河 1 号、2 号、3 号和 4 号断面柱状沉积物中 TN 质量分数均值分别为 0.22%、0.20%、0.32% 和

表 1 沉积物 TN、TP 和 OM 污染风险评价标准

Table 1 Criteria for pollution risk evaluation of TN, TP and OM in sediments

污染物	$W_L/\%$	$W_S/\%$
TN	0.055	0.48
TP	0.060	0.20
OM	0.001 724	0.017 24

表 3 潜在生态危害指数分级标准

Table 3 Classification criterion of potential ecological risk

指数类型	指数值范围	污染程度
单一重金属潜在生态危害指数	$E_r < 40$	轻微生态危害
	$40 \leq E_r < 80$	中等生态危害
	$80 \leq E_r < 160$	较强生态危害
	$160 \leq E_r < 320$	很强生态危害
	$E_r \geq 320$	极强生态危害
多种重金属潜在生态危害指数	$R_i < 150$	轻微生态危害
	$150 \leq R_i < 300$	中等生态危害
	$300 \leq R_i < 600$	较强生态危害

表 4 地积累指数与重金属污染程度的关系

Table 4 Relationship between geoaccumulation index and heavy metal pollution level

I_{geo}	污染级别	污染程度
$(-\infty, 0]$	0	无
$(0, 1]$	1	无-中度
$(1, 2]$	2	中度
$(2, 3]$	3	中度-强
$(3, 4]$	4	强
$(4, 5]$	5	强-极强
$(5, +\infty)$	6	极强

0.58%,1号、2号、3号断面为低污染风险级别,4号断面为较高污染风险级别。TP质量分数均值分别为0.07%、0.10%、0.13%和0.44%,与TN污染状况相似,1号、2号、3号断面为低污染风险级别,4号断面为较高污染风险级别。另外,中国土壤磷元素背景值为0.06%^[20],说明除1号断面外,其余断面受TP污染影响均相对较大。OM质量分数均值分别为8.03%、4.26%、4.60%和8.15%(图2),均存在较高的污染风险。总体上TN、TP和OM质量分数沿程逐渐上升,在4号断面处含量最高,这可能是由于沿程接纳了大量排污口排放的生活污水和工业废水。与南京市其他受污染水体相比,南河沉积物中TN质量分数均值高于秦淮新河(0.119%)^[23]和玄武湖(0.142%)^[24];2号、3号断面沉积物中TP质量分数均值与外秦淮河沉积物(0.150%)^[25]接近;各断面OM质量分数相对较高,与南京城区8条黑臭河道(南十里长沟、张王庙沟等)的沉积物OM质量分数(0.75%~10.86%)相近^[5]。

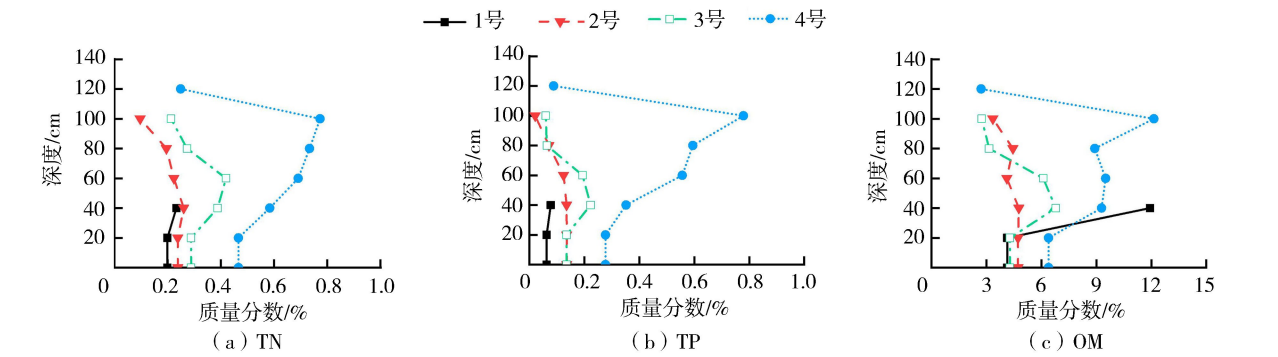


图2 南河沉积物 TN、TP 和 OM 质量分数垂直分布

Fig. 2 Vertical distributions of mass fraction of TN, TP and OM in sediments of Nanhe River

各断面沉积物中营养元素质量分数在垂向上具有相似的分布趋势。TN、TP 和 OM 质量分数基本上均为表层(0~20 cm)低于次表层(20~40 cm),1号、2号和3号断面均在40 cm处达到最大值,而4号断面在100 cm处达到最大值。4号断面相较其他断面在垂向的变幅最大,污染最严重,其峰值较其他断面在更深层,可能与该断面在河流下游、淤泥较深、受冲刷作用以及沉积物沉积速率等因素的影响有关。另外,1号断面OM质量分数较TN和TP变化更剧烈,在20~40 cm处急剧升高。总体上,各营养元素质量分数均在20~60 cm处增加速度较快,60~100 cm处逐渐减少并趋于平缓,高质量分数主要集中在40~80 cm深度。20世纪70年代以来,南河沿岸工农业快速发展,住宅小区等迅速增多,致使排污量迅速增加,沉积物中营养盐埋藏通量陡增。而近年来,污染治理措施相应增强,排污标准更加严格,沉积物中营养盐埋藏通量降低。因此在垂直方向上,沉积物营养盐含量表现为先增加后减小的趋势。

2.2 南河沉积物重金属分布特征

南河沉积物柱状样中重金属含量普遍较高(表5),其中Cr、Ni、Cu、Cd、Hg、Pb和Zn质量比均值分别超出土壤环境质量的5.63倍、24.29倍、1.15倍、40.50倍、11.41倍、12.90倍和95.66倍。4个监测断面Hg和Zn的污染程度分级均达到6级,为极强污染程度;其次为Ni和Cd,各断面均达到4级,为强污染程度;As的污染程度相对较轻。8种重金属中达到强污染的个数各断面均达5个以上(表5)。总体上全程4个监测断面都受到Hg、Zn、Ni和Cd的严重污染,其中,Hg污染最为严重。

沉积物重金属含量沿程分布极不均匀(图3)。其中Cr、Ni、Cd和Pb在1号断面沉积物中质量比较高,分别为2号、3号断面均值的1.87、3.09、8.47和21.99倍;Cu和Hg在4号断面质量比较高,分别为2号、3号断面均值的2.16和2.21倍。总体上南河1号、4号断面重金属质量比较2号、3号断面更高,这可能是由于上、下游在闸的蓄水作用下,流速较小,因此大部分悬移质沉积在河床上^[26],导致其重金属含量偏高。从表层看,Cr、Ni和Pb质量比沿程逐渐下降,与营养元素分布相反;而Zn质量比北部较南部高,与营养元素分布相似。

南河沉积物重金属含量在垂向上具有明显的波动变化。各重金属在1号断面垂向分布相近,0~20 cm处基本稳定在较高值,20~40 cm处逐渐增加,但变化较为平缓,这与1号断面营养元素垂向分布相似。Cr和Ni在各断面垂向上均表现出较好的一致性,随深度先增加后减少,均在60~80 cm处出现峰值,表明在过去某段时间可能发生过Cr、Ni污染,且两者存在相似的来源。Cd和Pb垂向变化趋势也相似,北部沉积物质量比分别稳定在2 mg/kg和142 mg/kg附近,在2号断面处均随深度变化呈锯齿状分布,对复合污染形成

表 5 南河沉积物重金属含量、地积累指数和污染程度分级

重 金 属	1 号断面					2 号断面					3 号断面					4 号断面				
	质量比 范围/ (mg· kg ⁻¹)	质量比 均值/ (mg· kg ⁻¹)	<i>I</i> _{geo}	分级	污染 程度	质量比 范围/ (mg· kg ⁻¹)	质量比 均值/ (mg· kg ⁻¹)	<i>I</i> _{geo}	分级	污染 程度	质量比 范围/ (mg· kg ⁻¹)	质量比 均值/ (mg· kg ⁻¹)	<i>I</i> _{geo}	分级	污染 程度	质量比 范围/ (mg· kg ⁻¹)	质量比 均值/ (mg· kg ⁻¹)	<i>I</i> _{geo}	分级	污染 程度
Cr	1 678 ~ 1 704	1 691	3.9	4	强	107 ~ 2 106	903	3.0	3	中度- 强	115 ~ 3 162	1 112	3.3	4	强	110 ~ 2 500	795	2.8	3	中度- 强
Ni	5 622 ~ 5 706	5 664	7.1	6	极强	47 ~ 4 704	1 755	5.5	6	极强	71 ~ 6 911	1 911	5.6	6	极强	54 ~ 3 222	584	3.9	5	强
Cu	98 ~ 103	100	1.6	3	中度	65 ~ 80	74	1.1	2	中度	50 ~ 166	98	1.6	2	中度	64 ~ 411	186	2.5	4	中度- 强
As	20.7 ~ 21.7	21.2	0.5	2	无- 中度	10.7 ~ 20.0	15.0	0.0	0	无	10.2 ~ 17.1	13.3	-0.2	0	无	9.6 ~ 17.7	14.7	0.0	1	无
Cd	36.7 ~ 38.5	37.7	7.6	6	极强	2.9 ~ 18.4	7.3	5.2	6	极强	0.7 ~ 3.2	1.6	3.1	4	强	0.5 ~ 3.1	2.0	3.4	4	强
Hg	23 ~ 24	24	5.8	6	极强	2 ~169	49	6.8	6	极强	2 ~ 106	43	6.6	6	极强	2 ~ 489	102	7.9	6	极强
Pb	4 787 ~ 4 994	4 891	7.0	6	极强	108 ~ 659	317	3.0	3	中度- 强	102 ~ 153	128	1.7	2	中度	57 ~ 208	142	1.9	3	中度
Zn	2 715 ~ 4 065	3 390	5.2	6	极强	2 799 ~ 83 930	30 372	8.3	6	极强	992 ~ 63 361	14 929	7.3	6	极强	900 ~ 259 446	46 969	9.0	6	极强

具有相辅相成的作用,但 Cd 的变化幅度较 Pb 更大。Cu 在 4 号断面波动较大,在 3 号断面处与 As 同步呈 Z 形摆动,但 As 随着深度增加有渐增的趋势,并出现多个明显的峰值。Hg 和 Zn 在中游河段表现出与其他各断面不同的垂向分布特征,表层质量比较次表层更高,可能与近期中游附近排放的 Hg、Zn 污染有关。Zn 在 4 号断面处 0~100 cm 重金属质量比没有明显变化,100~120 cm 处急剧上升,远超出 GB 15618—2018 标准,可能是由于该断面河流较宽,且在闸的蓄水作用下流速相对较小,受 Zn 污染的水体污染物会在短时间内加速沉降到底层,导致底层 Zn 的大量积累^[27]。

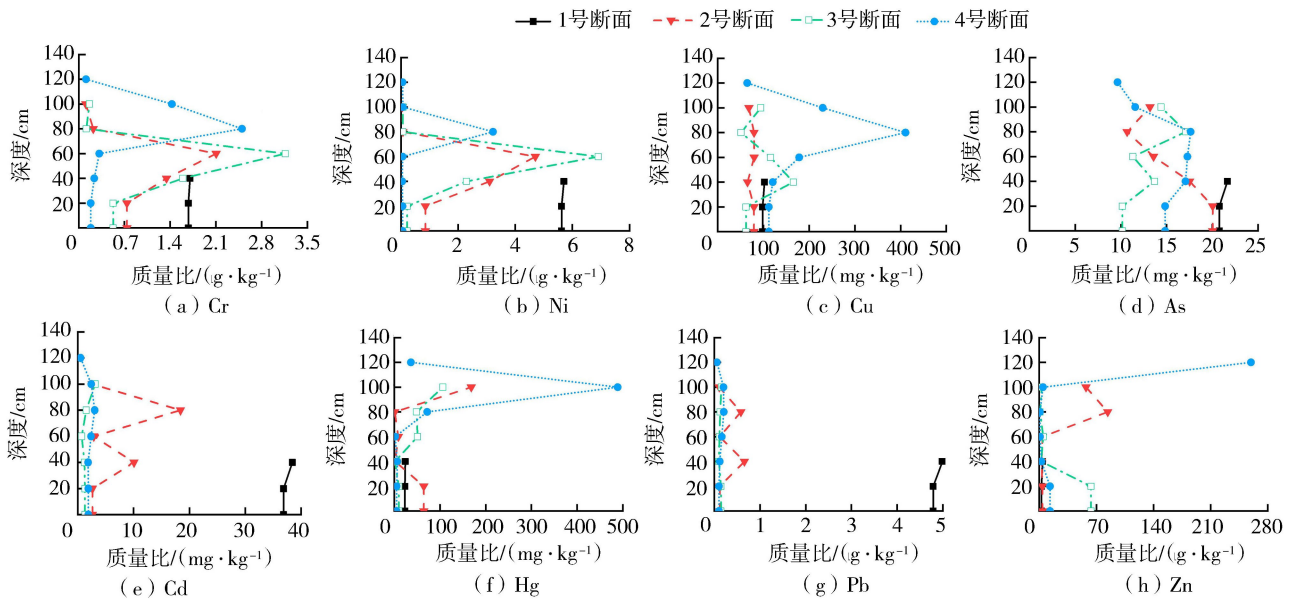


图 3 南河沉积物中重金属含量垂直分布

Fig.3 Vertical distributions of heavy metals in sediments of Nanhe River

2.3 潜在生态危害指数评价

潜在生态危害指数评价结果(表 6)显示,各断面重金属的单因子潜在生态危害指数 *E_r* 总体上呈现相似的变化特征。其中 Hg 和 Cd 的 *E_r* 最高,在所有断面均会产生极强的生态危害;其次是 Ni、Zn 和 Pb,分别在 1 号、3 号断面,2 号、4 号断面和 1 号断面产生极强的生态危害。其余重金属污染相对较轻,仅有 1 号断面的 Cr 和 4 号断面的 Cu 表现为中等生态危害程度。

从多种重金属潜在生态危害指数 *R_i* 来看,南河沉积物重金属污染普遍表现为极强生态危害程度。其中

表6 南河沉积物中重金属的潜在生态危害指数
Table 6 Potential ecological risk indices for heavy metals in sediments of Nanhe River

生态危害指数	重金属	1号断面			2号断面			3号断面			4号断面		
		范围	均值	生态危害	范围	均值	生态危害	范围	均值	生态危害	范围	均值	生态危害
E_r	Cr	43.1~43.8	43.5	中等	2.8~54.1	23.2	轻微	3.0~81.3	28.6	轻微	2.9~64.3	20.5	轻微
	Ni	1053~1069	1061	极强	9~881	329	极强	12~1294	358	极强	9~603	109	较强
	Cu	22.0~23.0	22.5	轻微	14.6~17.9	16.7	轻微	11.5~37.2	21.9	轻微	14.5~92.2	41.7	中等
	As	20.7~21.7	21.2	轻微	10.7~20.1	15.0	轻微	10.2~17.2	13.4	轻微	9.7~17.3	14.7	轻微
	Cd	8508~8874	8691	极强	592~4244	1685	极强	157~718	358	极强	114~698	462	极强
	Hg	3182~3319	3250	极强	158~23233	6749	极强	189~14642	5972	极强	253~67405	14029	极强
	Pb	913~953	933	极强	21~126	61	中等	20~29	24	轻微	11~40	27	轻微
	Zn	43~65	54	中等	45~1341	485	极强	16~1012	239	很强	14~4145	750	极强
R_l		13785~14368	14076	极强	853~29916	9364	极强	419~17831	7014	极强	428~73064	15455	极强

Cd 在 1 号断面的贡献率达 61.7% ,Hg 在 2 号、3 号和 4 号断面的贡献率分别高达 72%、85.1% 和 90.8% ,Hg 和 Cd 的毒性系数偏大,导致 R_l 显著增大。南河北部 4 号断面淤泥较深,重金属生态威胁最大, R_l 远高于其他断面。评价结果表明,南河沉积物重金属污染严重,主要潜在生态危害来源于 Hg 和 Cd。南京城区 8 条黑臭河道(南十里长沟、张王庙沟等)的潜在生态风险评价表明,底泥中重金属污染尤其是 Cd 的污染同样非常严重^[5]。相比之下,南河除 Cd 外,重金属 Hg 污染也相当严重并产生极强的生态危害。近年来,天津黑猪河^[28]、深圳龙岗河^[29] 和上海淀浦河^[30] 等河流沉积物中重金属 Hg 均呈现极高的生态风险,在城市河道污染治理中引起了高度重视。

2.4 相关性分析

南河沉积物柱状样中污染物间的相关性分析(表 7)显示,TP、TN 和 OM 之间互相呈极显著正相关,表明 TP、TN 和 OM 关系密切且有着较好的同源性。Cu 与 TP、TN 和 OM 都具有极显著正相关性,可能是由于 Cu 与 N、P 间具有良好的螯合作用并与 OM 络合形成复杂的络合态金属^[31-32],稳定存在于底泥中,不易释放。其余重金属除了 Hg 与 TP 呈显著正相关外,均与营养元素的相关性不显著,说明两者的污染来源可能不同。

表7 南河沉积物中重金属与营养盐的皮尔逊相关系数

污染物	TP	TN	OM	Cr	Ni	Cu	As	Cd	Hg	Pb	Zn
TP	1	0.966**	0.744**	0.220	-0.162	0.797**	-0.019	-0.301	0.529*	-0.257	0.267
TN		1	0.740**	0.223	-0.129	0.787**	0.008	-0.332	0.365	-0.272	-0.281
OM			1	0.319	0.147	0.898**	0.288	0.186	0.350	0.239	-0.383
Cr				1	0.873**	0.449	0.432	0.198	0.058	0.549*	0.570*
Ni					1	0.098	0.330	0.487	-0.222	0.4578	0.510*
Cu						1	0.123	-0.128	0.309	-0.093	-0.271
As							1	0.537*	-0.233	0.500*	0.453*
Cd								1	-0.166	0.562*	0.608*
Hg									1	-0.131	0.271
Pb										1	0.552*
Zn											1

注: * 表示显著性相关(显著性水平 $P<0.05$) , ** 表示极显著相关(显著性水平 $P<0.01$)。

8 种重金属之间的相关性分析显示,Cd、Pb、As 和 Zn 之间呈两两显著正相关,表明这 4 种元素关系密切且可能来源相似^[33]。20 世纪 60 年代以来,南河周边工农业迅速发展。已有研究表明,As 为常见的水环境污染 物,普遍存在于颜料、墨水制造等废水及城市污水中^[34];而 Pb 和 Cd 主要来源于矿物燃料、污泥及化肥等;Zn 主要来源于家禽养殖、废物燃烧及涉及金属生产的过程等^[35],这些可能随着生活污水和地面雨水径流进入河道。因此推测重金属 Cd、Pb、As 和 Zn 受人为因素影响较大,且工业废弃物及农业活动很可能是其主要贡献者。另外,Ni 和 Cr 呈极显著正相关且都与 Zn 呈显著正相关,Ni 和 Cr 都属于亲铁性元素,可以在地球化学过程中共同迁移^[36],而 Zn 的化学性质与 Fe 相似,表明 Ni 和 Cr 可能因为地球化学行为相似而在迁移过程中产生了复合污染。

3 结 论

a. 南河沉积物中 TN、TP 和 OM 在垂直方向上具有同步变化趋势,TN 与 TP 波动类似,均表现为随沉积

深度先升高后下降且在 40 ~ 80 cm 处含量最高;北部断面 TP、TN 及 OM 含量明显高于南部断面。

b. 南河沉积物中重金属在垂直方向上具有明显的波动变化,各重金属在南部河段垂向分布相似,均为表层低于次表层;除 Hg 和 Zn 外,各重金属含量在 60 cm 以内呈现随深度逐渐增加的趋势;重金属污染程度由南向北先降低后升高。

c. 南河沉积物重金属污染普遍表现为极强的生态危害程度,其中,Hg 和 Cd 的污染最严重,在所有断面均会产生极强的生态危害,其次是 Ni 和 Zn,As 的危害程度相对较小。

d. 南河沉积物中 Cu 和 TP、TN、OM 互为极显著相关,其他重金属与营养元素相关性不明显;另外,Ni 和 Cr 呈极显著正相关,Cd、Pb、As 和 Zn 之间呈两两显著正相关,表明南河存在重金属复合污染的趋势。

参考文献:

[1] 陶巍,夏霆,狄文亮,等. 臭氧工艺处理黑臭河道水体的试验研究[J]. 环境科技,2017,30(4):1-6. (TAO Wei,XIA Ting,DI Wenliang,et al. Experimental study on the water treatment of black and odorous rivers by ozone technology [J]. Environmental Science and Technology,2017,30(4):1-6. (in Chinese))

[2] ISLAM M S, AHMED M K, RAKNUZZAMAN M, et al. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country[J]. Ecological Indicators,2015,48:282-291.

[3] BARTOLI G, PAPA S, SAGNELLA E, et al. Heavy metal content in sediments along the Calore River: relationships with physical-chemical characteristics[J]. Journal of Environmental Management,2012,95S:S9-S14.

[4] HANIF N, EQANI S A M A, ALI S M, et al. Geo-accumulation and enrichment of trace metals in sediments and their associated risks in the Chenab River, Pakistan[J]. Journal of Geochemical Exploration,2016,165:62-70.

[5] 李继洲,吴海旭,姜万,等. 南京城区黑臭河道底泥污染特征及生态风险评价[J]. 长江流域资源与环境,2015,24(11):1913-1919. (LI Jizhou,WU Haixu,JIANG Wan,et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of sediment from malodorous rivers in Nanjing City [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin,2015,24(11):1913-1919. (in Chinese))

[6] 曾艳艺,赖子尼,杨婉玲,等. 亚热带河网湿地沉积物重金属分布及风险评价[J]. 环境科学与技术,2018,41(4):190-196. (ZENG Yanyi,LAI Zini,YANG Wanling,et al. Heavy metal in sediments of a wetland in subtropical river network: concentration distribution and potential ecological risk assessment[J]. Environmental Science & Technology,2018,41(4):190-196. (in Chinese))

[7] HARIS H, LOOI L, ARIS A, et al. Geo-accumulation index and contamination factors of heavy metals (Zn and Pb) in urban river sediment[J]. Environmental Geochemistry and Health,2017,39(6):1259-1271.

[8] AMMAR R, KANBAR H J, KAZPARD V, et al. Role of phosphogypsum and NPK amendments on the retention or leaching of metals in different soils[J]. Journal of Environmental Management,2016,178:20-29.

[9] YAO Shuchun,XUE Bin. Nutrients and heavy metals in multi-cores from Zhushan Bay at Taihu Lake, the largest shallow lake in the Yangtze Delta, China[J]. Quaternary International,2010,226(1/2):23-28.

[10] EL N A, ELSAID G F. Assessment and ecological risk of heavy metals in sediment and molluscs from the Mediterranean Coast [J]. Water Environment Research,2017,89(3):195-210.

[11] ATKINSON C A, JOLLEY D F, SIMPSON S L. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments[J]. Chemosphere,2007,69(9):1428-1437.

[12] ZANG F, WANG S, NAN Z, et al. Influence of pH on the release and chemical fractionation of heavy metals in sediment from a suburban drainage stream in an arid mine-based oasis[J]. Journal of Soils and Sediments,2017,17(10):2524-2536.

[13] 林文杰,周晚春,刘岱纯,等. 彩塘电镀区底泥重金属污染与释放特征[J]. 环境化学,2012,31(12):1979-1984. (LIN Wenjie,ZHOU Wanchun,LIU Daichun,et al. Characteristics of pollution and release of heavy metals in the sediment of caitang electroplating area[J]. Environmental Chemistry,2012,31(12):1979-1984. (in Chinese))

[14] KELDERMAN P, OSMAN A A. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (the Netherlands) [J]. Water Research,2007,41(18):4251-4261.

[15] 杨长明,荆亚超,张芬,等. 泥-水界面微孔曝气对底泥重金属释放潜力的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版),2015,43(1):102-107. (YANG Changming,JING Yachao,ZHANG Fen,et al. Effects of fine bubble aeration on sediment-water interface on release potential of heavy metals in the sediment from a heavily polluted urban river[J]. Journal of Tongji University (Natural Science),2015,43(1):102-107. (in Chinese))

[16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000.

[17] LELAND H V, DEAN W E, MUDROCH A, et al. Manual of aquatic sediment sampling[J]. Journal of the North American Benthological Society,1995,16(1):296.

[18] 李志清,吴苏舒,诸晓华,等. 石臼湖表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价[J]. 水资源保护,2020,36(2):73-78.

- (LI Zhiqing, WU Sushu, ZHU Xiaohua, et al. Distribution of nutrients and heavy metals in surface sediments of Shijiu Lake and its pollution assessment[J]. *Water Resources Protection*, 2020, 36(2): 73-78. (in Chinese))
- [19] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [20] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 1991, 12(4): 12-19. (WEI Fusheng, CHEN Jingsheng, WU Yanyu, et al. Study on soil environmental background value in China[J]. *Environmental Science*, 1991, 12(4): 12-19. (in Chinese))
- [21] DUODU G O, GOONETILLEKE A, AYOKO G A. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 1077-1091.
- [22] THOLKAPPIAN M, RAVISANKAR R, CHANDRASEKARAN A, et al. Assessing heavy metal toxicity in sediments of Chennai Coast of Tamil Nadu using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDXRF) with statistical approach[J]. *Toxicology Reports*, 2018, 5: 173-182.
- [23] 叶宏萌, 袁旭音, 徐荆棘. 南京近城市河流沉积物营养水平与磷形态的空间分布[J]. *长江流域资源与环境*, 2011, 20(10): 1262-1267. (YE Hongmeng, YUAN Xuyin, XU Jingji. Distribution of phosphorus speciation and trophic level of sediment from the Peri-Urban River, Nanjing[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2011, 20(10): 1262-1267. (in Chinese))
- [24] 张立, 袁旭音, 邓旭. 南京玄武湖底泥重金属形态与环境意义[J]. *湖泊科学*, 2007, 19(1): 63-69. (ZHANG Li, YUAN Xuyin, DENG Xu. Speciation of heavy metals in sediments from Lake Xuanwu and their environmental significance[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2007, 19(1): 63-69. (in Chinese))
- [25] 汤莉莉, 牛生杰, 徐建强, 等. 外秦淮河疏浚后底泥重金属污染与潜在生态风险评价[J]. *长江流域资源与环境*, 2008, 17(3): 424-430. (TANG Lili, NIU Shengjie, XU Jianqiang, et al. Pollution and potential ecological risk assessment of heavy metal in sediment of Qinhuai River[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2008, 17(3): 424-430. (in Chinese))
- [26] 刘振宇, 唐洪武, 肖洋, 等. 淮河沉积物总磷和重金属沿程变化及污染评价[J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(1): 16-22. (LIU Zhenyu, TANG Hongwu, XIAO Yang, et al. Variation and pollution evaluation of the total phosphorus and heavy metals in sediments of Huaihe River[J]. *Journal of Hohai University (Natural Sciences)*, 2018, 46(1): 16-22. (in Chinese))
- [27] 贝荣塔, 余洁, 杨云和, 等. 矿区河流底质锌解吸规律的研究[J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(9): 26-29. (BEI Rongta, YU Jie, YANG Yunhe, et al. Study on zinc desorption regularity of bottom material in the Mining River[J]. *Environmental Science and Management*, 2010, 35(9): 26-29. (in Chinese))
- [28] 乔俊, 邵德智, 罗水明, 等. 天津滨海新区黑潜河沉积物中重金属污染特征及地区性重金属污染指标选择[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(11): 1343-1350. (QIAO Jun, SHAO Dezhi, LUO Shuiming, et al. Pollution characteristics of heavy metals in sediment from Heizhu River in Tianjin Binhai new development area and selection of regional heavy metal pollution indicators[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(11): 1343-1350. (in Chinese))
- [29] 戴纪翠, 高晓薇, 倪晋仁, 等. 深圳河流沉积物中重金属累积特征及污染评价[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(4): 170-175. (DAI Jicui, GAO Xiaowei, NI Jinren, et al. Accumulated characteristics and pollution assessment of heavy metals in Shenzhen River sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(4): 170-175. (in Chinese))
- [30] 戴奇, 李双, 周忠良, 等. 上海城区河道底栖动物群落特征与沉积物重金属潜在生态风险[J]. *生态学杂志*, 2010, 29(10): 1985-1992. (DAI Qi, LI Shuang, ZHOU Zhongliang, et al. Characteristics of zoobenthos community and potential ecological risk of heavy metals in urban rivers in Shanghai[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2010, 29(10): 1985-1992. (in Chinese))
- [31] 李玲玉. 鄱阳湖湿地沉水植物群落与水体、底泥营养化及重金属污染的关系[D]. 南昌: 江西师范大学, 2015.
- [32] HARGREAVES A, VALE P, WHELAN J, et al. Impacts of coagulation-flocculation treatment on the size distribution and bioavailability of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) in municipal wastewater[J]. *Water Research*, 2018, 128: 120-128.
- [33] 王利娜, 周俊丽, 赵艳芳, 等. 海河流域中部表层沉积物中重金属分布特征及污染评价[J]. *水资源保护*, 2021, 37(5): 147-152. (WANG Lina, ZHOU Junli, ZHAO Yanfang, et al. Distribution characteristics and pollution assessment of heavy metals in the surface sediments in the middle of Haihe River Basin[J]. *Water Resources Protection*, 2021, 37(5): 147-152. (in Chinese))
- [34] JHA A, BOSE A, DOWNEY J. Removal of As(V) and Cr(VI) ions from aqueous solution using a continuous, hybrid field-gradient magnetic separation device[J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41(15): 3297-3312.
- [35] ASHRAF A, SAION E, GHARIBSHAHI E, et al. Distribution of heavy metals in core marine sediments of coastal east Malaysia by instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma spectroscopy[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2018, 132: 222-231.
- [36] 宋以龙, 曾艳, 杨海全, 等. 贵州草海沉积物重金属时空分布特征与生态风险评价[J]. *生态学杂志*, 2016, 35(7): 1849-1856. (SONG Yilong, ZENG Yan, YANG Haiquan, et al. Spatiotemporal distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of Lake Caohai, Guizhou, China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2016, 35(7): 1849-1856. (in Chinese))