

龙川江镉污染及其潜在生态危害评价

钟 佳¹, 刘 莉¹, 陈 玲²

(1. 云南省水环境监测中心楚雄分中心, 云南 楚雄 675000; 2. 云南省楚雄州公安局, 云南 楚雄 675000)

摘要 对龙川江楚雄至黄瓜园段河流水质、表层沉积物中镉污染调查, 并运用地累积指数法及潜在生态风险指数法对污染程度进行评价。结果表明, 龙川江从 1 号排污口至小黄瓜园 134.1 km 河段镉污染严重, 1 号排污口至黑井段镉污染具有极强的潜在生态危害, 小黄瓜园段具有强的潜在生态危害, 其危害程度按大小序排列为: 1 号排污口大于楚雄大于黑井大于小黄瓜园大于天河橡胶坝。

关键词 镉, 表层沉积物, 地累积指数, 潜在生态危害

中图分类号 X171.1 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2007)S2-0082-03

镉是一种慢性蓄积性重金属毒物, 在环境中不能被降解, 小剂量持续的进入机体后能逐渐积累而呈现毒害作用, 对人体和动物的各个组织器官和系统均可造成毒害, 并且具有致癌、致畸等作用。一般认为人体全身镉的生物半衰期较长, 为 10~30 a, 对人类的健康有较长时期的后续影响。美国毒物管理委员会(ATSDR)将 Cd 列为第 6 位危及人体健康的有害物质^[1-3]。

龙川江源于楚雄州南华县天申堂乡苴力辅, 向东流经南华、楚雄, 转北经禄丰、元谋汇入金沙江。是楚雄州境内流域面积最大的河流, 是州农业区、蔬菜基地的主要灌溉水源, 同时也是元谋县城生活用水的主要引水水源。随着近年来工业污染的日趋严重, 龙川江镉污染事故频繁发生, 镉污染已严重威胁下游工农业用水安全。因此加强龙川江镉污染及影响程度的调查研究对龙川江的污染防治, 保障下游用水安全具有水重要意义。

1 样品的采集与研究方法

1.1 监测断面的选择及样品的采集

由于镉在自然界中相当稀少, 常伴生于硫化铅、锌矿特别是闪锌矿(ZnS)之中。环境中镉的主要污染源是: 铅锌矿的开采、选矿和冶炼过程中产生的废水和废气; 合金钢的生产和加工过程; 电镀镉的生产废水; 染料、农药、油漆、玻璃、陶瓷、照相材料等生产和加工过程^[4]。通过调查龙川江沿岸各类企业的废污水性质, 本文将调查重点放在龙川江上游支流青龙河、干流 1 号入河排污口、2 号入河排污口。原

因为青龙河上游有铁合金厂, 1 号排污口有硫酸厂及锌业公司废污水, 2 号排污口废污水来自冶炼厂。河段水质断面参考云南省水环境监测中心楚雄分中心水质监测断面(楚雄、黑井、小黄瓜园), 背景参照断面为天河橡胶坝。天河橡胶坝、1 号入河排污口、楚雄分中心水质断面分别采集表层沉积物样品。水样采集 7 个点, 每点采 6 次共 42 个水样, 表层沉积物样 5 个。各断面水样均用硝酸调 pH 值小于 2。表层沉积物除去石头和动植物残体, 盛于塑料盒中于通风处自然风干。具体采样点位置如图 1 所示。



图 1 龙川江水样、沉积物采样点示意图

1.2 样品的分析

采用直接吸入火焰原子吸收法和螯合盂取原子吸收分光光度法测定水样中的镉含量^[5]。

将自然风干的底泥用木棍碾磨, 运用四分法除去多余的部分, 过 100 目的筛子, 装袋以备用。Cd 的浓度用 $HCl-HNO_3-HClO_4$ 进行消化。原子吸收分光光度法测定^[6]。

作者简介: 钟佳(1974—), 女, 广东蕉岭人, 工程师, 主要从事水环境监测、评价、规划等研究工作。E-mail: zcqdjhgc@163.com

2 调查结果分析及评价

2.1 水体、表层沉积物镉含量分布及污染状况

通过对龙川江水体及沉积物中的 Cd 质量浓度进行测定,结果如表 1 所示。

表 1 龙川江水质及底泥表层沉积物镉污染调查结果

站名	$\rho(\text{Cd})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			沉积物含量 $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均
天河橡胶坝段	<0.001	<0.001	<0.001	3.7	2.8	3.2
1号排污口	8.378	0.737	3.102	1581	1494	1548
青龙河	<0.001	<0.001	<0.001			
2号排污口	0.264	0.001	0.072			
楚雄	5.289	<0.001	0.928	92.7	85.3	86.9
黑井	0.088	<0.001	0.016	60.1	52.2	53.1
小黄瓜园	0.006	<0.001	0.001	20.1	18.4	18.7

从表 1 及图 1 可看出,龙川江水相中镉从 1 号排污口污水排入后,开始有检出,2 号排污口亦有镉输入,但输入量远远低于 1 号排污口,1 号排污口上游天河橡胶坝段及支流青龙河无镉输入。按镉浓度大小排列次序为:1 号排污口>楚雄段>2 号排污口>黑井段>小黄瓜园段>天河橡胶坝段、青龙河。因此,造成龙川江镉污染的主要污染源来自 1 号排污口,2 号排污口污染贡献率不大。水相中的镉由于物理、化学和生物的作用,从水相转入到固相,赋存于河流底部沉积物中,故沉积物中镉明显富集。在龙川江干流河道中,沉积物镉含量大小排列次序为:1 号排污口>楚雄段>2 号排污口>黑井段>小黄瓜园段>天河橡胶坝段。龙川江上游楚雄段无论是水相还是沉积物中的镉含量均远远大于下游的黑井段及小黄瓜园段,原因为:首先河水中的镉主要吸附于水中的悬浮物颗粒上,随水流从上游迁移到下游,在此过程中可能发生悬浮物的逐渐沉淀,附着其上的重金属也随之沉淀到底质中,从而造成镉含量从上游到下游逐渐降低;其次下游有多条小支流汇入,环境容量增加,水相污染物浓度得到稀释。

2.2 污染程度评价

地累积指数 I_{geo} (Index of Geoaccumulation) 法是德国学者 Muller 和 Suess 于 1979 年提出的^[7],计算式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log(B_i C_i / K)$$

式中: C_i 为实测沉积物中重金属的质量分数; B_i 为当地岩石中该元素的地球化学背景值(本研究中取龙川江天河橡胶坝实测值); K 为考虑当地岩石差异可能引起的背景值的变动而取的系数(一般取值为 1.5)。Forstmer 等^[8]提出了 I_{geo} 值与污染程度对应关

系,如表 2 所示。表 3 给出了龙川江沉积物中重金属地累积指数。

表 2 地累积指数与污染程度分级

级别	I_{geo}	污染程度	级别	I_{geo}	污染程度
0	<0	无	4	3~4	强
1	1	无-中	5	4~5	强-极强
2	1~2	中	6	>5	
3	2~3	中-强			

表 3 龙川江沉积物镉地累积指数

站名	I_{geo}	污染程度	站名	I_{geo}	污染程度
天河橡胶坝	-0.6	无	黑井	3.5	强
1号排污口	8.3	极强	黄瓜园	2.0	中
楚雄	4.2	强-极强			

由表 3 可看出天河橡胶坝以上河段镉未构成污染,1 号排污口的镉地累积指数已达到 6 级,为极强的污染程度,楚雄段达到 5 级,为强-极强的污染程度,黑井段达到 4 级,为强的污染程度,黄瓜园达到 2 级,为中度污染。从总体的污染程度分析,龙川江河道沉积物中镉严重,各采样点的污染程度大小排列次序为:1 号排污口>楚雄>黑井>小黄瓜园>天河橡胶坝。

3 镉污染的潜在生态危害程度分析

3.1 评价方法

1980 年瑞典学者 Lars^[9]提出了沉积物潜在危害评价法,该方法的计算公式为

$$R_I = \sum E_i = \sum(T_i f_i) = \sum(T_i C_i) B_i$$

式中: R_I 为潜在生态危害指数; E_i 为单个重金属的潜在生态危害系数; T_i 为各重金属的毒性响应系数; f_i 为某一重金属的污染系数。

潜在生态危害指数值可以反映 4 方面的情况:①表层沉积物金属的浓度;②金属污染物的种类数;③金属的毒性水平;④水体对金属污染的敏感性^[10]。

3.2 评价标准

底泥重金属生态危害的划分标准^[11-12]见表 4。

表 4 底泥重金属生态危害的分级

危害程度	轻微	中等	强	很强	极强
E_i	<40	≤80	≤160	≤320	>320
R_I	<150	≤300	≤600	>600	

3.3 参数选择

T_i 值被用来反映重金属的毒性水平及水体对重金属污染的敏感程度。根据 Lars 提出的“元素丰度原则”与“元素释放度”的观点,即认为:某一金属元素的潜在生物毒性与其丰度成反比或者说与其稀少度成正比。某一金属的潜在生物毒性也与“元素

的释放度 γ 等于其在水中的含量与沉积物含量的比值)有关。易于释放的对生物的潜在毒性较大。对毒性系数做规范化处理后,本研究中的 Cd 的 T_i 值取 $30^{0.91} f_i$; $f_i = C_i/B_i$, C_i 为表层沉积物重金属质量分数的实测值, B_i 为计算所需的参比值。在本研究中,只对镉作潜在危害评价,故仅采用单个重金属的潜在生态危害系数作评价。采用当地背景值和现代工业化以前正常颗粒镉的最高背景值作为参比值。以当地背景值为参比值,可以反映龙川江各采样点的金属的相对污染程度。以工业化以前沉积物的最高背景值为参比值,可在更大程度上反映可能的潜在危害程度。当地背景值采用龙川江天河橡胶坝实测值;工业化以前沉积物含量的最高背景值为 $1.5 \text{ mg/kg}^{[11]}$ 。

3.4 计算结果及评价

由于本文仅对镉进行评价,因此潜在生态危害指数值 R_i 等于潜在生态危害系数 E_i 。龙川江潜江镉潜在生态风险评价结果见表 5。

表 5 龙川江镉潜在危害系数评价结果

站 点	当地背景值	工业化前全球沉积物镉最高背景值	站 点	当地背景值	工业化前全球沉积物镉最高背景值
天河橡胶坝	30	64	黑 井	498	1062
1号排污口	14513	30960	黄瓜园	175	374
楚 雄	815	1738			

从表 5 可看出:以当地背景值为参比值,按潜在生态危害系数 E_i 标准评价,1 号排污口至黑井段镉表现为极强的生态危害,小黄瓜园段为强生态危害;按潜在生态危害指数值 R_i 评价,1 号排污口、楚雄段镉表现为很强,黑井段为强,小黄瓜园段为中等。由此可见,龙川江的污染状况已十分严峻。若以工业化以前全球沉积物金属最高背景值作为参比值,则除天河橡胶坝表现为中等潜在生态危害外,其余断面均表现为极强的潜在生态危害。总体上龙川江从楚雄至小黄瓜园段镉污染严重,潜在生态危害极大。

4 结论与讨论

a. 龙川江干流段镉污染主要受 1 号排污口排入的污水影响,河底表层沉积物中镉明显富集,水相及沉积物中镉的含量、地累积指数及潜在生态危害评价结果按大小次序排列均为:1 号排污口 > 楚雄段 > 黑井段 > 小黄瓜园段 > 天河橡胶坝段。

b. 龙川江 1 号入河排污口及以下干流楚雄至小黄瓜园段 134.1 km 河段表层沉积物镉污染严重,地累积指数评价 1 号排污口 6 级,为极强的污染,楚雄段 5 级,为强-极强的污染,黑井段 4 级,为强的污

染程度,黄瓜园段达到 2 级,为中度污染,潜在生态危害系数相对污染河段上游的背景值来看,1 号排污口至黑井段镉表现极强的潜在生态危害,小黄瓜园段为潜在强生态危害,已严重威胁河道及下游用水的生态安全。

c. 由于重金属镉毒性极强,且较其他重金属容易为农作物所吸收,极易富集,进入人体内长期累积,对人类的健康有长时期的后续影响^[3],因此,相关部门应加强行政管理,对产生含镉废水的排污企业加强监控,污水达标排放,对龙川江从 1 号排污口至黑井段沉积物进行疏浚,避免二次污染,对龙川江楚雄段下游以河水作为灌溉水源的农业区进行农作物含镉调查,对含镉超标的农产品禁止出售和食用。

参考文献:

- [1] 王夔. 生命科学中的微量元素(下卷) [M]. 北京: 中国计量出版社, 1992: 176-204, 566-587.
- [2] 刘宗平. 环境铅镉污染对动物健康影响的研究 [J]. 中国农业科学, 2005, 38(1): 185-190.
- [3] 崔玉静, 赵中秋, 刘文菊, 等. 镉在土壤-植物-人体系统中迁移积累及其影响因素 [J]. 生态学报, 2003, 23(10): 2133-2143.
- [4] CHEREMISINOFF P N, HABIB Y H. Cadmium, chromium, lead, mercury: a pleary account for water pollution, Part 1-Occurrence, Toxicity and Detection [J]. Water Sew Works, 1992, 119: 73-85.
- [5] 周怀东. 水质分析方法标准汇编 [G]. 北京: 水利部水质试验研究中心, 1995: 281-284.
- [6] 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, 1999.
- [7] FORSTNER U. Lecture notes in earth sciences (contaminate sediments) [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1989: 107-109.
- [8] FORSTNER U, AHLF W C. Sediment quality objectives and criteria development in Germany [J]. Water Science Technol, 1993, 28(8): 307.
- [9] LARS H. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-986.
- [10] 陈静生, 刘玉机. 水体金属污染潜在危害: 应用沉积学方法评价 [J]. 环境科技, 1989, 9(1): 16-25.
- [11] 杨卓, 李贵宝, 王殿武, 等. 白洋淀底泥重金属的污染及其潜在生态危害评价 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 945-951.
- [12] HKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control-sediment to logical [J]. Water Research, 1980, 14: 975-1001.

(收稿日期 2007-01-05 编辑: 高渭文)