

Comparative Researches on Major and Trace Elements of Suspended Particulate from Typical Sources in Nanjing Section, Yangtze River

Xuyin Yuan^{1,2}, Jizhou Li^{1,2}, Yunfeng Li¹, Junqing Xiao¹

1. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing, China 210098

2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Nanjing, China 210098

1. E-mail: yxy_hjy@hhu.edu.cn 2. E-mail: netyxy@yahoo.com

Abstract: Suspended particulate is an important part of aquatic system. They can carry pollutants from one site to another. This paper focuses on the major and trace elements of suspended matter from multi-source and their impact on the environment of Yangtze River. These suspended matter come from industrial, municipal, port and agricultural discharge of Nanjing section, which show differences in major and trace elements. Suspended particulate from urban sources have high CaO and Fe₂O₃, and those from rural sources show elevated Al₂O₃ and SiO₂. Suspended matter from industrial and municipal sources carry much TOC, compared with those from port and farmland. Results of trace elements indicate the concentrations in industrial suspended matter are highest, although displaying remarkable changes. The elevated Cd and Zn reveal in municipal particulate, which is associated with street dust and metal pipelines in cities. The port suspended matter is concentrated in Cu, Pb and Zn, due to the cargo transportation. The relative elevated Cd, Hg and TN are involved in agricultural particulate, as a result of fertilizer utilization. The correlation analysis between mineral components and trace elements denote clay and organic matter take a significant effect on trace elements, but ferrous and magnesian oxides take a less effect.

Key words: suspended particulate; major elements; trace elements; Nanjing section of Yangtze River

长江南京段典型来源悬浮物中常微量元素的对比研究

袁旭音^{1,2}, 李继洲^{1,2}, 李云峰¹, 肖俊清¹

1. 河海大学环境学院, 南京, 中国, 210098; E-mail: yxy_hjy@hhu.edu.cn

2. 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京, 中国 210098; E-mail: netyxy@yahoo.com

【摘要】 悬浮物是水体重要的组成部分, 也是污染物质的载体。本论文研究长江南京段不同来源悬浮物的常量和微量元素特征, 研究其对环境的影响。悬浮物分为工业来源、市政来源、港口来源和农业来源。城市来源的悬浮物通常有较高 (elevated) 的 CaO 和 Fe₂O₃, 农村来源的悬浮物有较高的 Al₂O₃ 和 SiO₂, TOC 含量显示工业来源和市政来源悬浮物的含量较高, 其他两类悬浮物较低。矿物组分与微量元素的相关性分析显示, 粘土矿物和有机质对微量元素的影响明显, 而铁锰氧化物则对微量元素的影响较小。

【关键词】 悬浮颗粒; 常量元素; 微量元素; 长江南京段

1 引言

南京是长江下游的重要城市, 周边有各种来源的

水体排放口。为了解不同来源悬浮物的重金属的污染特性, 本文在长江南京段采集典型的悬浮物样品, 分析其主要重金属的组成特点及污染状况; 将主要组分做数理统计分析, 探讨不同来源重金属的携带特点,

基金项目: 国土资源调查项目 (gztr20060201)、河海大学自然科学基金 (2008432511) 联合资助

研究悬浮物中重金属的环境意义。

2 采样与样品分析

样品在 2008 年下半年采集, 选择长江南京段(安徽马鞍山至江苏镇江), 采样点分布于北纬 $31^{\circ} 45.139'$ - $32^{\circ} 10.987'$, 东经 $118^{\circ} 29.883'$ - $119^{\circ} 17.961'$ 之间的河段, 在不同来源的排污口, 每个点采集水样 250L, 当天采集、过滤并获得过滤水和悬浮物。采样重点对长江南京段支流入江口。所有分析均采用标准方法。

3 不同来源悬浮物的常量与微量元素特征

3.1 悬浮物的常量元素特征

常量元素表示悬浮物的主要物质组成, 其含量可以反映悬浮物的来源特点。表 1 列出了长江南京段不同来源悬浮物的常量元素含量, 同时计算了这些组分的变异系数。这些组分大部分的变化不大, 变化相对较大的是 CaO 和 Fe_2O_3 , 前者主要在 4 种来源悬浮物中均有较大变化, 而 Fe_2O_3 则主要在工业来源的悬浮物中变化大。

一般情况下, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的含量变化与矿物风化程度密切相关, 矿物风化程度越高, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的含量越高^[1]。表中数据显示 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的含量变化范围分别在 5.69~14.74% 和 13.6~15.2% 之间, 说明长江南京段悬浮物来自不同风化程度的物质。4 类悬浮物中 CaO 含量的变化比较大, 表明研究区城市和农村地区带来的物质不同, 前者物质的 CaO 含量高, 后者的 CaO 含量低^[2]。 SiO_2 的含量显示工业来源悬浮物的含量较低, 而农业来源的则较高, 后者与本地区的地质背景有关。 Al_2O_3 可以表示粘土矿物的含量, 表 1 显示农业来源的悬浮物粘土含量较高, 而工业来源的则相对少。长江下游悬浮物具有高钾的特点, 这与区域土壤背景是一致的^[3]。 TOC 的含量显示, 工业来源、市政来源悬浮物有较高的含量, 而港口源和农业源则含量较低。

由表 1 可以看出, 受人类活动的影响, 悬浮物中各种常量元素含量和表层沉积物背景值相比也有一些变化。该表显示, 几乎所有污染源中 Al_2O_3 、 K_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 都在一定程度上超过了下游沉积物的背景值, 其他三种组分均低于或接近于背景值^[4]。

3.2 悬浮物的微量元素特征

3.2.1 工业源悬浮物

工业废水是悬浮物微量元素的重要贡献者, 而不同类型的工业废水又造成了微量元素的差别。表 1 显示工业来源悬浮物的微量元素变化较大, 说明工业活动产生的废水成分复杂多变。马鞍山昭明河的微量元素含量是最高的, 有 8 种微量元素 (Cu 、 Zn 、 Pb 、 Cd 、 Cr 、 S 、 TP 、 TN) 含量是 4 处采样点中最高的, 且都超过下游沉积物背景值^[4]。其余几个点 Cu 、 Zn 变化较大, 而其他元素的含量相差不大, 但都高出了背景值。

由此可见工业来源悬浮物中以重金属污染为主, 最严重的是马鞍山昭明河, 扬子石化样点以 Pb 污染为特点, 而金陵电厂样点则是以 Cu 、 Cd 污染为特点。

3.2.2 市政来源的悬浮物

采样点 4、6、7、10 系市政来源的悬浮物, 分别是江宁河、浦口码头、渔政码头和栖霞石埠河。比较微量元素变化可知, 几个采样点中, Cu 、 Cr 、 Hg 的含量变化较小, As 、 Pb 、 P 的含量变化中等, Cd 、 Zn 和 TN 的变化大。 TP 和 TOC 在市政来源的沉积物中并不高, 说明这些地方的生活污水经过了一定处理。此外, 市政来源的悬浮物中, 中心城区的排放物与近郊的排放物是有所差异的, 在居民区和道路均集中的地点, 有一些街道尘埃物质进入水体^[5]。

3.2.3 港口来源的悬浮物

近年来长江南京段沿江城市密集, 随着经济发展, 长江边上便衍生了较多的港口、渡口等, 因此, 受人类活动影响的港口来源也会产生一些有机物质和含重金属等污染物质^[6]。

港口来源悬浮物采样点 5、8、11、15 分别为上新河渡口、燕子矶港、六合双龙港、镇江高资港, 其主要特征为重金属的含量有明显的变化, 其中变化最大的是 Pb 、 Zn 和 Cd 。六合双龙港的 Cu 、 Pb 、 Zn 最高, 而上新河渡口的 Cd 较高; 相对而言镇江高资港的金属含量水平较低, 港口来源的悬浮物 TP 和 TN 含量相对较低。

3.2.4 农业来源的沉积物

农业来源悬浮物采样点周边是大片农田, 村落稀疏, 水面船只较少。采样地点悬浮物微量元素的总体含量不高, 变化较大的为 Cd 和 Hg , TN 的含量相对较高, TP 的含量处于中等水平。而 Cd 、 Hg 都是化肥中含量高的金属元素。

由此可见，在农业来源的悬浮物与农田土壤有紧密联系，大多是农田土壤被雨水冲刷后进入水体，相对其他来源的悬浮物，农业来源的悬浮物 TP、TN、TOC 含量并不显著高，显然与土壤动植物对它们的吸收很有关系。

4 微量元素的富集及差异性分析

4.1 微量元素的富集

以长江下游的沉积物元素的背景值来计算悬浮物中微量元素的富集系数，计算结果表示在图 1 中。该图显示，总体上工业来源悬浮物的富集系数最高，而农业来源的最低；工业和港口来源悬浮物的元素含量波动大，市政和农业来源的相对稳定。从元素变化看，多数元素的含量有明显波动，尤其是 Cd、Zn 和 Pb，元素 Cr、As、Hg 的含量相对稳定，与该地区这些元素受人类活动影响相对较小有关^[7]。

4.2 常量组分与微量元素的相关性分析

常量元素的含量反映了悬浮物中物质的组成特征，而微量元素主要是由悬浮颗粒携带或以矿物的形式进行迁移、转化和沉淀。研究表明常量元素的组成对微量元素含量有着明显的影响^[8]。为探讨不同来源悬浮物中常量元素与微量元素的关系，选择 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 TOC 三种成分，代表粘土、铁锰氧化物和有机质三种组分，观察它们与典型微量元素之间的相关关系，其含量分布见图 2。图 2 可以看出，悬浮物中的粘土矿物组分和有机质对微量元素有较大的影响，但铁锰氧化物的影响较小。工业、市政和港口来源的悬浮物中都有粘土矿物比较低的样品，但农业来源悬浮物的粘土含量相对比较稳定。在所有样品中，除了一个工业来源样品的铁含量较高，其他样品的铁含量比较相似，说明除了矿石冶炼企业，其他的来源对铁锰氧化物影响不大。有机质的高值异常点仍然在工业来源，除此之外，市政来源悬浮物的有机质比较高，而农业来源和港口来源悬浮物的有机质含量比较低，显然工业废水与生活污水对有机质的影响大。

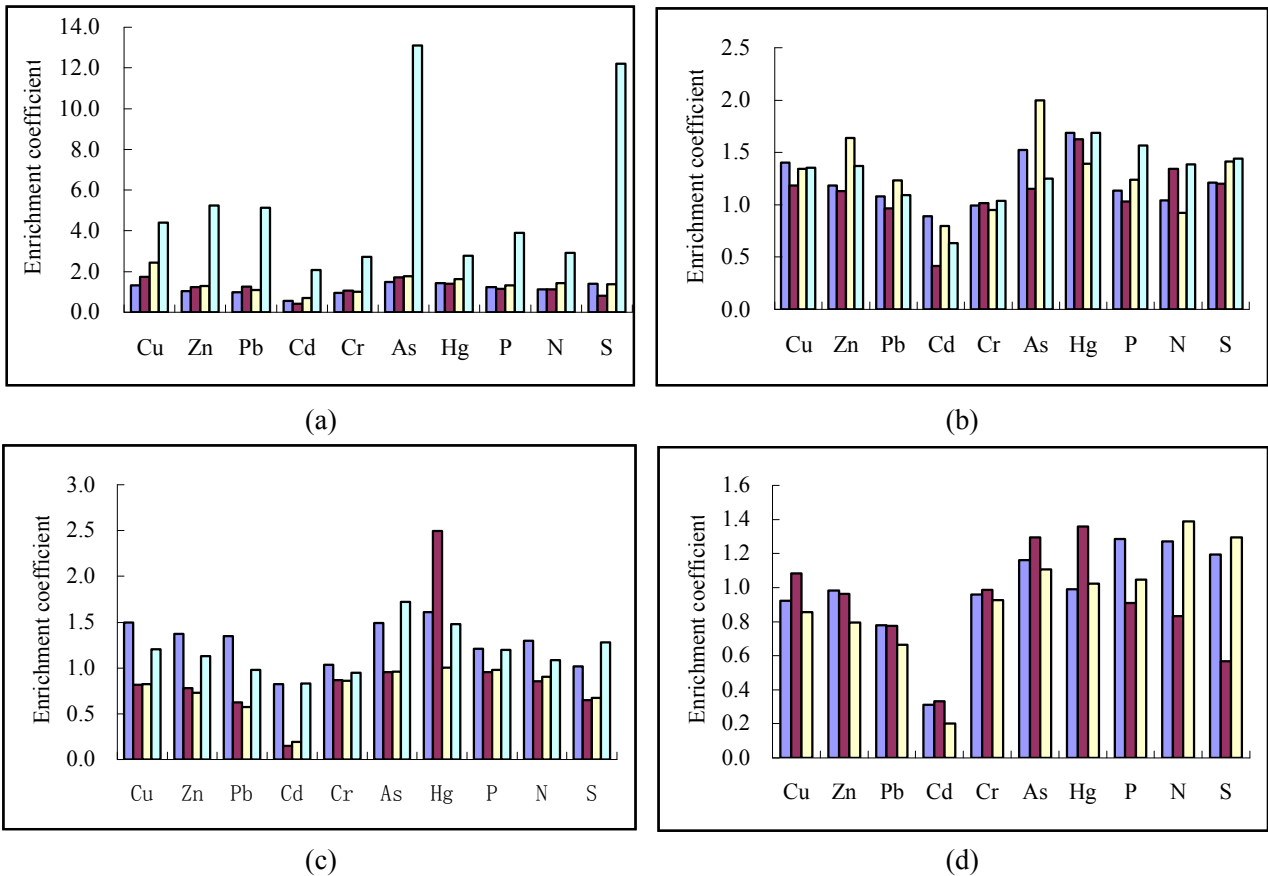
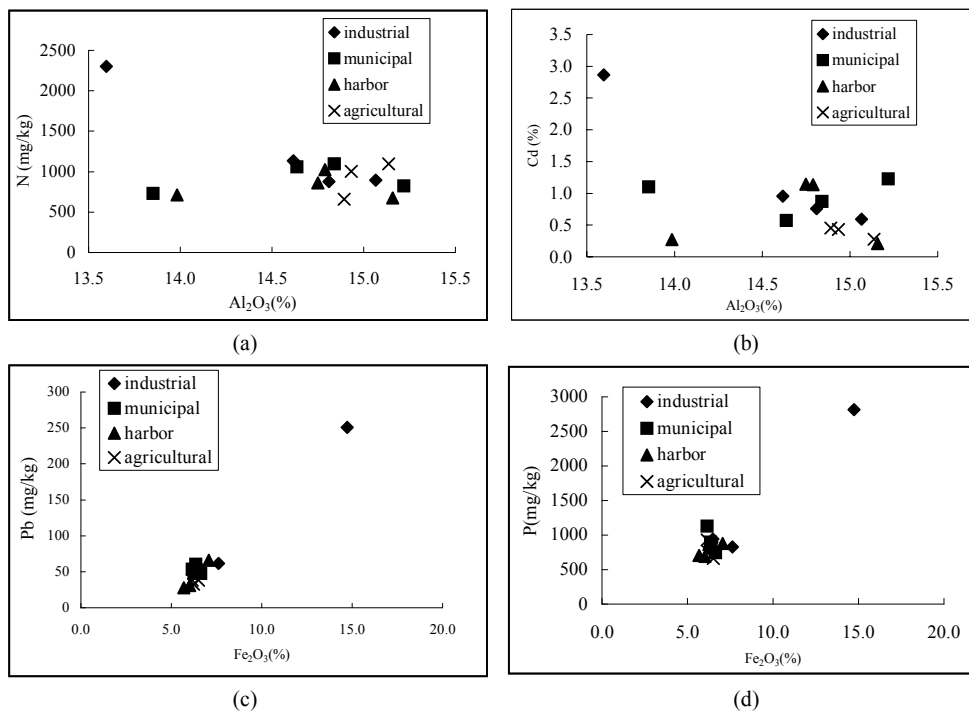


Figure 1 Enrichment coefficients of trace elements in suspended particle from four sources

图 1 不同来源悬浮物的微量元素富集系数

Table 1 The concentrations of components in suspended particles from four sources of Nanjing section of Yangtze River
表 1 长江南京段 4 种不同来源悬浮物的常量和微量元素含量

	industurai			municipal			harbor			agricultural		
	range	average	cv	range	average	cv	range	average	cv	range	average	cv
SiO ₂	50.2-58.5	55.1	0.06	57.1-58.7	57.8	0.01	55.7-63.1	59.5	0.05	58.6-62.3	60.73	0.03
Al ₂ O ₃	13.6-15.1	14.5	0.04	13.9-15.2	14.6	0.04	14.0-15.2	14.7	0.03	14.9-15.1	14.99	0.01
Fe ₂ O ₃	6.42-14.7	8.82	0.45	6.15-6.63	6.38	0.03	5.69-7.06	6.25	0.09	6.15-6.50	6.29	0.03
K ₂ O	2.62-2.89	2.71	0.05	2.59-2.74	2.67	0.02	2.54-2.76	2.65	0.04	2.66-2.78	2.74	0.02
Na ₂ O	0.70-0.83	0.77	0.07	0.80-0.90	0.85	0.05	0.77-0.92	0.84	0.09	0.81-0.87	0.85	0.04
CaO	3.17-6.17	4.58	0.27	4.13-5.46	4.77	0.13	2.46-5.54	4.25	0.30	2.61-4.48	3.32	0.31
MgO	2.32-2.87	2.54	0.09	2.30-2.68	2.47	0.07	2.07-2.82	2.39	0.13	2.14-2.47	2.26	0.08
Cu	61.3-205	115.4	0.55	55.2-65.4	61.6	0.07	38.1-69.9	50.7	0.30	39.9-50.5	44.50	0.12
Zn	132-658	276	0.92	142-206	167	0.17	91.9-173	126	0.30	100-123	114.87	0.11
Pb	48.1-103	103	0.95	47.2-60.3	53.4	0.10	27.9-65.7	43.03	0.41	32.5-38.0	36.13	0.09
Cd	0.60-2.86	1.29	0.82	0.57-1.23	0.94	0.30	207-1145	689	0.76	276-456	387.77	0.25
Cr	93.6-265	140	0.59	92.6-101	97.4	0.04	83.9-101	90.30	0.09	90.1-96.0	93.13	0.03
As	21.1-160	55.2	1.27	14.1-24.4	18.1	0.26	11.6-21.0	15.67	0.30	13.5-15.8	14.50	0.08
Hg	155-307	199	0.36	153-186	176	0.09	111-274	181	0.38	112-150	123.63	0.18
Mn	869-1157	1082	0.13	828-1092	1003	0.12	815-1050	972	0.15	512-1110	856	0.36
TP	826-2814	1371	0.70	746-1130	898	0.19	691-876	785	0.13	658-928	781	0.18
TN	878-2304	1303	0.52	731-1097	928	0.19	677-1024	818	0.19	658-1097	920	0.25
S	175-2659	860	1.40	262-313	287	0.10	141-279	197	0.33	124-282	222	0.39
TOC	0.82-2.10	1.26	0.47	0.88-1.38	1.08	0.20	0.54-0.96	0.74	0.29	0.47-1.03	0.78	0.36



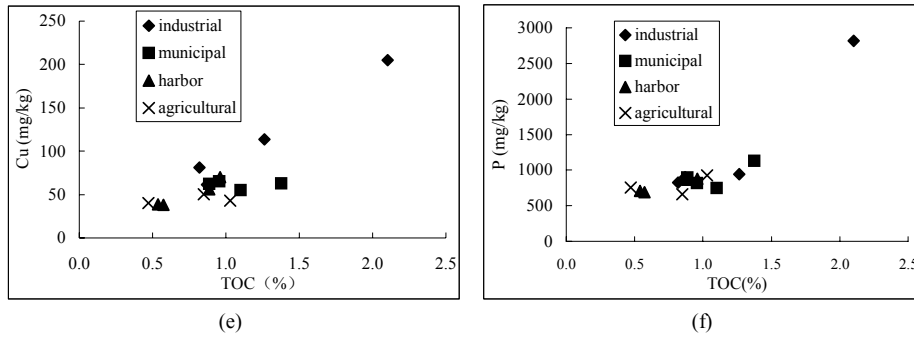


Figure 2 Correlation between mineral components and trace elements in suspended matter
图 2 悬浮物主要矿物组分与微量元素的相关性

5 结论

长江南京段不同来源的悬浮物的常量元素和微量元素均存在差异，其中工业和市政来源悬浮物微量元素的含量差异性较大，而港口与农业来源悬浮物的含量则相对稳定；相对长江下游沉积物的背景值，工业、市政和港口来源悬浮物的微量元素超过或接近这些值，尤其是工业悬浮物的超标倍数高，而农业来源悬浮物则大多接近或低于背景值，工业与市政污水对悬浮物微量元素的贡献较大；悬浮物的粘土和有机质成分对微量元素的影响显著，而铁锰氧化物对微量元素的影响轻微。总体上长江南京段悬浮物的微量元素受工业和生活污染影响大。

References (参考文献)

[1] Wang Wenzheng, Zhang Jin. Analysis on the mineral compositions of suspended matter from Rhone and some main Chinese rivers[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1994, 25(9): P319-327(Ch).
王文正, 张经. 欧洲罗纳河和中国几条主要河流悬浮物的矿物学组成分析[J]. *海洋与湖沼*. 1994, 25(3): P319-327.

[2] Shan Lili, Yuan Xuyin, Mao Changping, Ji Junfeng. Characteristics of heavy metals in sediments from different sources and their ecological risks in the Lower Reaches of the Yangtze River[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(9): P2399-2404(Ch).

单丽丽, 袁旭音, 茅昌平, 季峻峰. 长江下游不同源沉积物重金属特征及生态风险. *环境科学*, 2008, 29 (9): P2399-2404.

[3] Shen Defu, Shi Xuezheng, Lv Chengwen, Yu Dongsheng. Regional diversities of soil fertility along the Yangtze River in Jiangsu province[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2005, 16(3): 54-60(Ch).

沈德福, 史学正, 吕成文, 于东升. 江苏沿江地区土壤肥力分布及其区域对比研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2005, 16(2): P54-62.

[4] ZHANG Licheng, SHE Zhongsheng, ZHANG Shen. Aquatic environmental chemistry series of Yangtze Basin: chemical elements researches in aquatic environment[M]. Beijing: Chinese Press of Environmental Sciences, 1996, 57-59, 67-69.

张立诚, 余中盛, 章申. 长江水系水环境化学元素系列专著(2): 水环境化学元素研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996, 57-59, 67-69.

[5] Li Xiangdong, Chi-sun Poon, Pui Sum Liu. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(11/12): P1361-1368.

[6] Muniz P, Danulat E, Yannicelli B, et al. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay)[J]. *Environment International*, 2004, 29: P1019-1028.

[7] Yiğiterhan O and Murray J W. Trace metal composition of particulate matter of the Danube River and Turkish rivers draining into the Black Sea. *Marine Chemistry*, 2008, 111: P63-76

[8] Chen Jingsheng, Wang Feiyue, Song Jijie, Chen Jianglin. Relation of geochemical and surface properties to heavy metal concentrations of sediments from Eastern Chinese rivers. *Environmental Chemistry*, 1996, 15(1): P8-14(Ch).

陈静生, 王飞越, 宋吉杰, 陈江麟. 中国东部河流沉积物中重金属含量与沉积物主要性质的关系[J]. *环境化学*, 1996, 15(1): P8-14.