

流域底泥重金属分布特征及其生态风险评价

阳辉¹, 樊贵盛², 刘婷¹

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 水利科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 为了研究流域底泥重金属分布特征及成因,以潇河流域为研究区,利用原子吸收分光光度法测定底泥中 6 种重金属(Cu, Zn, Cd, Cr, Pb, Ni)的含量,分析了重金属污染特征及其成因,并采用潜在生态风险指数法评价了潇河流域底泥中重金属的潜在生态危害系数和危害指数。结果表明,正常淤积下,流域底泥重金属含量呈中上游流域高,下游流域低的趋势;非正常淤积下,如河道起伏不定,河流有新的污染物注入等,便会表现出下游高于上游的分布特征。就其成因来讲,流域底泥重金属含量受河流水质的影响较大,运用主成分分析(PCA)得出水质参数与重金属分布的关系。对潇河流域表层底泥中重金属的复合污染状况评价结果为: Cd>Pb>Ni>Cu>Cr>Zn。

关键词: 潇河流域; 底泥; 重金属; 分布特征; 潜在生态风险指数

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2014)02-0208-05

中图分类号: X522

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.02.044

Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Watershed Sediment

YANG Hui¹, FAN Gui-sheng², LIU Ting¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China; 2. School of Water Resources Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: In order to study the distribution characteristics and causes of heavy metals(HMs) in river sediment, six kinds of HMs(Cu, Zn, Cd, Cr, Pb and Ni) in sediment of the Xiaohe River were measured with atomic absorption spectrophotometer(AAS). The characteristics and causes of HMs pollution were analyzed and the potential ecological risk index method was used to assess the potential ecological risk coefficient and harm index of HMs in the river sediment. Results indicated that the content of HMs in sediment of the Xiaohe River was higher in the upper and middle basin, and lower in the lower basin under normal accumulation conditions. Under the non-normal accumulation conditions, such as channel fluctuation and new pollution sources, the content of HMs was higher in the lower basin than in the upper basin. The content of HMs in the river sediment was easily affected by water quality, and their relationship was analyzed by principal component analysis(PCA). Besides, the content of HMs in the river sediment was also affected by sediment size composition. Result from composite pollution evaluation for heavy metals in surface sediment of the Xiaohe River showed the order of Cd>Pb>Ni>Cu>Cr>Zn.

Keywords: Xiaohe River; sediment; heavy metal; distribution characteristics; potential ecological risk index

水体污染不仅仅表现在水体富营养化以及各项有机污染物,重金属污染也是重要的部分。铅、锌、镉、铬、铜、镍等 9 种重金属被列入我国水中优先控制的 68 种污染物的“黑名单”^[1]。而通过各种途径进入河流水体中的重金属绝大部分在物理沉淀、化学吸附等作用迅速由水相转入固相,沉积于底泥中,因此底泥是河流中重金属的主要蓄积库,是河流环境重金属污染

的指示剂,影响着河流疏浚治理的效果。同时,重金属具有毒性甚至剧毒,不能为微生物所降解而通过富集作用累积,对生态环境具有潜在的生态危害性。

对于河流底泥污染物的研究是目前环境科学研究的热点问题,尤其是重金属污染,仅以研究底泥中重金属分布特征及来源为例,大致分为 3 类:一是选取某条河流为研究区^[2];二是以海湾为研究对象^[3-4];

收稿日期:2013-05-04

修回日期:2013-06-09

资助项目:山西省晋中市潇河管理局科技创新项目(01)

作者简介:阳辉(1988—),女(汉族),湖南省常宁市人,硕士研究生,研究方向为水土污染物。E-mail:2274316152@qq.com。

通信作者:樊贵盛(1955—),男(汉族),山西省孝义市人,教授,博士生导师,主要从事土壤物理、灌排理论与技术方面的研究。E-mail:fanguis5507@263.net。

三是对湖泊水体沉积物重金属进行研究^[5-6]。上述研究均选取的是单一的研究对象,对以多对象的研究还较少。在此基础上,本研究选取隶属于潇河流域的白马河和潇河同时为研究对象,通过对河流各段表层底泥中重金属含量进行同期检测、定量分析研究,得出流域底泥重金属分布特征,分析其成因,并进行潜在生态风险评价。研究结果可为重金属在黄土高原地区的流域河道底泥中的分布情况提供基础资料,为流域河道沉积物的污染防治和河道生态恢复及保护提供重要的理论和实验依据。

1 材料与方 法

1.1 潇河流域概况

潇河流域地处黄土高原东部边缘,属大陆性半干旱气候,冬季寒冷干燥,夏季多雨炎热,多年平均降水量为 483 mm,多年平均气温 10.1 °C,多年平均蒸发量 2 063 mm。河道封冻期约 90 d,流冰期约 20 d。

潇河干流主要包括白马河和潇河两支。潇河为汾河的第二大支流,全长 147 km,流域面积 3 894 km²,白马河全长 66.7 km,流域面积 1 067.5 km²。整个潇河流域包括包含了晋中地区的昔阳、寿阳、和顺、太谷、榆次、盂县(部分),太原市的小店区、清徐、阳曲(部分)等 9 个县区。根据调查得知,河水中污染物主要来源为寿阳、榆次县区,其中,寿阳县作为煤炭资源大县,有大量的工矿企业,包括食品厂、造纸厂、电厂、农副产品加工厂等,境内统计备案的排污口就多达 9 个;榆次区水资源严重不足,现有地表水很多由于污染严重已失去使用功能,河段堤岸防洪能力低且水土流失严重,占该区土地面积的 70%,从而导致河道淤积,河床抬高。因此,进行采样的河流为白马河和潇河。

1.2 采样点布设

监测采样点采用 GPS 系统精确定位。考虑到整个流域的水文水质、河道走向和弯道、支流汇流处、陆上污染源的分布以及河道进污口等因素,设置并实施采样的点共 8 个。潇河共设 5 个采样点,其中, S₁ 为位于潇河下游段的源涡大坝, S₁ 下游至潇河入汾口由于水体的几何形状,如河流的断面形状和水深,以及河道坡度导致河底无淤积物,为砂砾石,因此无采样点。 S₂ 为距 S₁ 处 8.4 km 的西窑镇生活污水排污口, S₃ 为位于潇河中下游段的西洛镇, S₄ 为位于潇河和白马河交汇后的芦家庄水文站, S₅ 为位于潇河上游的白马河和潇河交汇前的松塔水库库尾。至于白马河,共设采样点 3 个,分别为 S₆ 马首乡, S₇ 寿阳县印刷厂排污口, S₈ 寿阳污水厂出水口。

1.3 采样方法

采样依次从流域下游至上游。样品主要采用直接挖掘法,取深度为 0—20 cm 处的表层底泥。样品采集后,装入聚乙烯塑料袋中迅速带回实验室。

1.4 分析方法

底泥样品经过预处理以后,研细过 100 目筛,按照王水回流消解原子吸收法(NY-T1613-2008),经 HNO₃—HCl 消解后,用原子吸收分光光度计测定重金属含量,所测重金属项目有 Cu, Zn, Cr, Pb, Cd 及 Ni,同时做空白实验。所有器皿均用稀硝酸处理,去离子水洗净烘干待用。

2 结果与讨论

2.1 重金属分布特征及成因

经测定,潇河流域各采样点表层底泥中重金属的平均含量分布情况如图 1 所示。从图 1 可以看出,一方面,正常淤积下,整个流域,位于中上游的白马河底泥重金属含量高于下游的潇河底泥,即流域底泥重金属含量在水平方向呈“中上游流域高,下游流域低”的分布特征。具体看来,每条河流,无论是白马河还是潇河,重金属含量在水平方向上同样呈“上游河段高,下游河段低”的分布趋势。

另一方面,各种重金属含量在白马河的 S₇,潇河的 S₂ 却又表现下游河段高于上游的变化特征,尤其是 Cu 和 Zn 含量,表现出一致的变化趋势,这点说明 Cu 和 Zn 在底泥中的含量具有相关性。经过调查发现, S₇ 点旁有一造纸厂的排污口,其污水未经处理直接排入河道,其中含有 Pb 和 Cr 等,且其上游 S₆ 点排出的为寿阳污水厂处理后的出水口,该点说明污水厂在处理污水时只去除了水中的 COD、氮磷等物质并未对水中重金属进行任何处理。同样, S₂ 点旁设有西窑居民的生活污水排污口以及新增污水来源,分别来自源洞,榆次,清徐等三个乡区的工矿企业,包括食品加工厂,电厂等排出的“三废”和生活污废水。而这些污水中含有大量 Zn, Ni, Pb 等重金属,由此可知底泥中的重金属主要来自水体中的重金属,关键在于河流是否有外排污口——重金属污染源。

同时,水为底泥中重金属的迁移转化创造了化学条件,为底泥中重金属的吸收与释放提供介质。因此,底泥重金属受到某些水质参数的影响,研究表明镉是水迁移性元素,除硫化镉外,其它镉的化合物均能溶于水,其溶解度受碳酸根或羟基浓度所制约;天然水体中铅主要以 Pb²⁺ 状态存在,其含量和形态明显受 CO₃²⁻, SO₄²⁻, OH⁻ 和 Cl⁻ 等含量的影响;铬在水体中主要以 3 价和 6 价铬的化合物为主,3 价铬大多

数被底泥吸附转入固相,少量溶于水,迁移能力弱。6 价铬毒性比 3 价铬大,它可被还原为 3 价铬,然后被悬浮物强烈吸附而沉降到底部颗粒物中,还原作用的强弱主要取决于 COD 值,COD 值越高,则还原作用越强;水体中大量无机和有机颗粒物,能强烈地吸附或螯合铜离子,使铜最终进入底部沉积物;在天然水的 pH 范围内,锌都能水解成可溶性配合物,在水体中易生成化学沉积物向底部沉积物迁移,其含量为水中的 1 万倍;镍常与水中硝酸盐形成可溶性配合离子随水流迁移^[7]。据此,由于待测水体中重金属含量相

对较少,所以选取 pH 值,COD,NO₃-N,NH₄-N,总磷,总硬度和电导率 7 个水质参数作为研究对象,得出水质参数与底泥中重金属含量分布的关系。水样的分析方法按照《地面水环境质量标准(GB3838—83)》中提供的采样和分析方法。

为减少分析过程中因素过多,故对水质参数进行主成分分析(PCA),分析结果详见表 1。取特征值大于 1 的主成分(P₅—P₇)进行分析,然后分别将 6 种重金属的含量与这 3 个主成分进行回归分析,得出水质对底泥中各种重金属含量的影响。

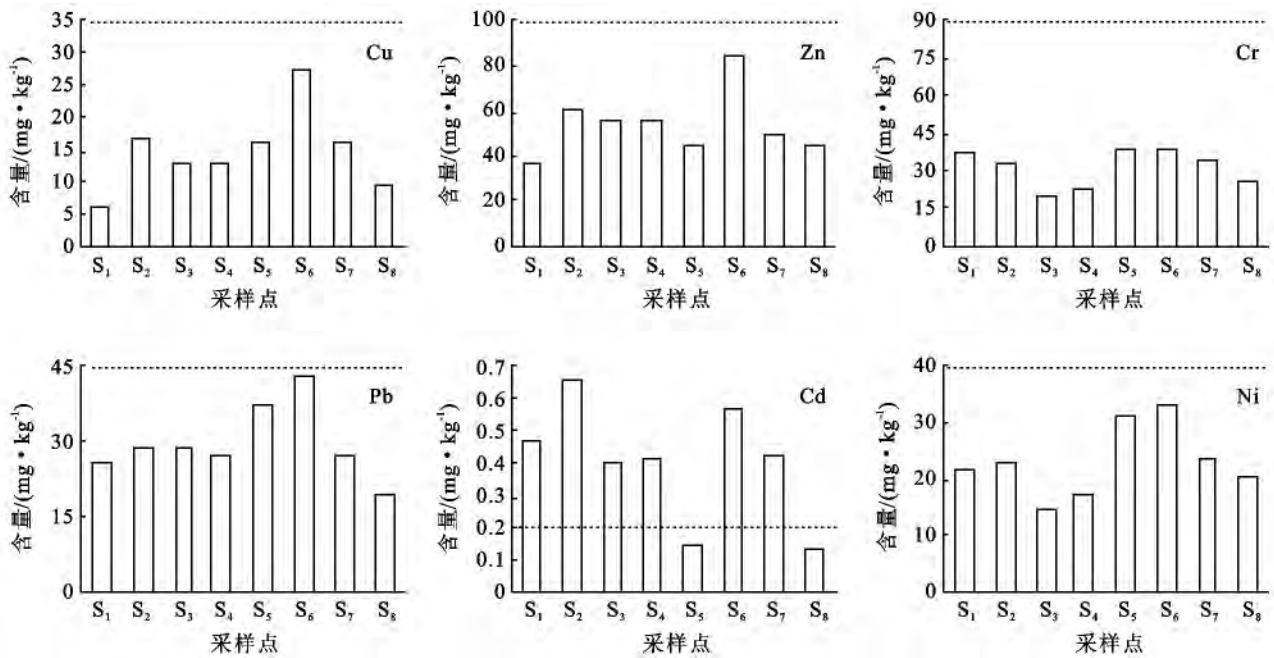


图 1 潇河流域各采样点表层底泥中重金属平均含量分布
注:虚线为土地环境质量国标一级值。

表 1 潇河流域河流水质主成分分析结果

项目	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇
pH 值	-0.089 7	-0.33 96	0.617 2	-0.093 0	-0.234 8	0.657 0	0.018 6
COD	-0.514 8	0.286 7	-0.312 1	0.216 5	-0.535 4	0.222 2	-0.415 2
总磷	0.056 4	-0.522 8	0.230 8	0.573 8	-0.136 3	-0.436 6	-0.362 9
NH ₄ -N	0.764 1	0.209 3	-0.056 7	-0.036 9	-0.076 4	0.248 7	-0.547 8
NO ₃ -N	0.300 5	-0.443 0	-0.527 7	0.030 8	-0.485 0	0.126 7	0.427 6
总硬度	-0.217 1	-0.519 8	-0.413 7	-0.240 7	0.484 9	0.240 9	-0.400 6
电导率	0.050 3	0.137 7	-0.124 7	0.745 0	0.404 3	0.438 6	0.228 3
特征值	0.032 1	0.214 6	0.507 2	0.608 8	1.115 5	1.654 3	2.867 4

对于表 1 进行分析可得,对于潇河流域河流水质来说,可以分为 3 大类影响因素。第 5 个主要成分可以表示的是水中 Ca⁺,Mg²⁺ 含量的特征;第 6 个主要成分表征的是水质的酸碱程度;第 7 个主要成分水中硝态氮含量的特征。将底泥中各重金属的含量与 3 个主要成分进行多元线性回归分析,分别得出回归方程:

$$Cu = 74.417 + 1.218P_5 - 14.723P_6 + 9.515P_7$$

$$(t = 0.884, n = 9)$$

$$Zn = 236.254 + 1.553P_5 - 35.083P_6 + 23.877P_7$$

$$(t = 0.874, n = 9)$$

$$Cr = 101.724 + 0.644P_5 - 12.949P_6 + 2.511P_7$$

$$(t = 0.854, n = 9)$$

$$Pb=123.335+1.327P_5-19.588P_6+4.675P_7$$

$$(t=0.927, n=9)$$

$$Cd=-0.228+0.010P_5+0.000P_6+9.515P_7$$

$$(t=0.936, n=9)$$

$$Ni=82.228+1.243P_5-14.250P_6+4.290P_7$$

$$(t=0.850, n=9)$$

河道底泥中重金属的含量受到河流水质多种因素的影响,对于潇河流域来说,对各回归方程中各主成分的系数进行对比分析可以得出,对于底泥中 Cd 的含量来说,主要是受水中硝态氮含量的影响,经测定,样点 S_2 和 S_1 处水中的硝态氮含量分别为 4.325 和 5.904 mg/L,在所有采样点中处于最高水平,从图 1 可知,样点 S_2 和 S_1 处底泥中的镉含量同样处于较高水平,该点说明水中硝态氮含量越高,溶解态镉含量越低,镉更容易被水体中的沉积物所吸附;对于 Cr, Pb, Cd, Cu, Ni 来说,主要是受水质硬度的影响,通过测量各采样点处水中硬度含量,得出各采样点硬度含量大小顺序为: $S_6 > S_4 > S_7 > S_8 > S_2 > S_1 > S_5 > S_3$ 。从图 2 看出,硬度靠前的采样点处底泥中的各个重金属含量同样也是靠前的,由此可知,水中硬度含量大,水中重金属离子更容易通过沉淀,络合等作用富集到河道底泥中。因而控制河流底泥中的重金属含量主要是从调节河流水质硬度特征着手,其次是控制河水中硝态氮含量。此外,流域各采样点重金属含量参照《土壤环境质量标准(GB15618—1995)》一级标准(图 1 中虚线所对应的值),从图 1 可看出,除 Cd 以外,其他其它重金属平均含量均低于土壤质量一级标准值,而 Cd 的平均含量虽偏高,也是低于土壤质量三级标准值(1.0 mg/kg)。因此,潇河流域底泥重金属污染属于原生型污染,对河道进行生态保护时可考虑采用近自然恢复措施^[8]。

2.2 潜在生态风险评价

目前,底泥中重金属污染评价方法主要有地质累积指数法^[9]、污染负荷指数法^[10]、潜在生态危害指数法^[11-14]、健康风险评价方法^[15]、模糊数学法^[16]和基于 GIS 地统学评价方法^[17]等。

潜在生态指数法是瑞典学者 Hakanson 于 1980 年提出的一套应用沉积学原理评价重金属污染及生态危害的方法,被国内外学者广泛的应用于研究河流和海域沉积物重金属污染评价。从环境学的意义,地球化学元素的污染评价主要是评价其污染程度对生态系统或人类健康的威胁程度,而潜在生态危害指数计算加入的毒性因子恰恰能满足评价需求,因而使用这种方法具有实际的价值。并且潜在生态危害指数

法可反映:(1)潜在生态危害指数应随污染程度的加大而增大;(2)多种金属污染的沉积物的潜在生态危害指数应高于少数几种金属污染的沉积物;(3)毒性高的金属应该对潜在生态指数的数字有较大贡献;(4)对金属污染敏感性大的水体应有较高的潜在生态危害指数。

因此,选择潜在生态危害指数法评价潇河流域底泥中重金属的污染程度。根据这一方法,底泥中第 i 种重金属的潜在生态危害参数(E_r^i)及底泥中多种重金属的潜在危害指数(RI)可分别表示为:

$$E_r^i = T_r C_f^i \quad (C_f^i = C_s^i / C_n^i); \quad RI = \sum_{i=1}^n E_r^i$$

式中: E_r^i ——第 i 种重金属潜在生态风险系数; RI——底泥中多种重金属潜在生态风险指数; C_f^i ——某一重金属的污染系数; C_s^i ——底泥中重金属浓度实测值(mg/kg); C_n^i ——重金属 i 的参照值,采用各种重金属相应的土壤质量一级标准值(mg/kg); T_r ——某一重金属的毒性相应系数,反映其毒性水平和生物对其污染的敏感程度, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb, Ni 对应的毒性系数分别为 5, 1, 2, 30, 5, 5。

单因子污染物污染参数 C_f^i , 潜在生态风险系数 E_r^i 和潜在生态风险指数 RI 相对应的污染程度如表 2 所示。将各数据代入公式中,得出各种重金属潜在生态风险系数 C_f^i 和各采样点潜在生态风险指数 RI 及各单因子污染参数,结果详见表 3。

由表 2—3 可知,从单因子污染参数来看, Cu, Zn, Cr 和 Ni 的污染参数 C_f^i 值介于 0.16~0.84 之间,均小于 1,所有的采样点都属于轻微污染; Pb 的污染参数 C_f^i 值除位于白马河的 S_6 和 S_7 为 1~3,属于中等污染,其余大部分采样点均小于 1,属于轻微污染; Cd 的污染参数 C_f^i 值大部分点都在 2.05~2.85,属于中等污染,除 S_2 点为重度污染。对潇河流域表层底泥中重金属的复合污染状况评价结果是: Cd > Pb > Ni > Cu > Cr > Zn。其中, Cd 元素的 E_r^i 值介于 19.50~99.00 之间,属于轻微到强生态危害;其余 5 种元素的 E_r^i 值均小于 40,属于轻微生态危害。

表 2 重金属污染潜在生态风险等级划分

指标	潜在生态风险等级				
	轻微	中等	强	很强	极强
C_f^i	<1	1~3	3~6	6~10	≥10
E_r^i	<40	40~80	80~160	160~320	≥320
RI	<150	150~300	300~600	≥600	—

注: C_f^i 为某一重金属的污染系数; E_r^i 为第 i 种重金属潜在生态风险系数; RI 为底泥中多种重金属潜在生态风险指数。下同。

表 3 表层底泥中重金属的潜在生态危害系数与危害指数

采样点	Cu		Zn		Cr		Cd		Pb		Ni		RI
	C_f^i	E_r^i	C_f^i	E_r^i	C_f^i	E_r^i	C_f^i	E_r^i	C_f^i	E_r^i	C_f^i	E_r^i	
S ₁	0.16	0.82	0.37	0.37	0.42	0.83	2.35	70.50	0.74	3.68	0.55	2.74	78.94
S ₂	0.49	2.45	0.61	0.61	0.38	0.75	3.30	99.00	0.82	4.09	0.59	2.93	109.83
S ₃	0.36	1.81	0.56	0.56	0.22	0.45	2.05	61.50	0.82	4.12	0.37	1.83	70.27
S ₄	0.36	1.78	0.56	0.56	0.25	0.49	2.10	63.00	0.78	3.88	0.43	2.17	71.88
S ₅	0.26	1.31	0.45	0.45	0.28	0.57	0.65	19.50	0.57	2.85	0.51	2.55	27.23
S ₆	0.47	2.35	0.46	0.46	0.43	0.87	0.70	21.00	1.07	5.34	0.77	3.87	33.89
S ₇	0.78	3.91	0.84	0.84	0.44	0.87	2.85	85.50	1.23	6.13	0.83	4.14	101.39
S ₈	0.46	2.31	0.50	0.50	0.38	0.77	2.15	64.50	0.79	3.95	0.59	2.95	74.98
平均值	0.42	2.09	0.54	0.54	0.35	0.70	2.02	60.56	0.85	4.26	0.58	2.90	71.05

3 结论

(1) 在无外排污水口的情况下,流域河道底泥重金属含量水平分布呈“中上游流域高,下游流域低”的趋势;非正常淤积下,如河道起伏不定,河流有新的污染物注入,降雨等,影响其在底泥中的累积入渗量,便会表现出下游高于上游的分布特征。

(2) 流域河道底泥重金属含量易受河流水质的影响,运用 PCA 分析水质参数与重金属的关系,得出 3 个主要的影响因素由强到弱依次为:水的硬度>水中硝态氮含量>酸碱度。对潇河流域底泥重金属污染的潜在生态风险评价,Cu,Zn,Cr 和 Ni 属于轻微污染,Pb 属于轻微到中等污染,Cd 属于中等到强度污染,各重金属对河道生态风险构成危害的影响程度大小顺序依次为: Cd>Pb>Ni>Cu>Cr>Zn。对于潇河流域来说,总潜在生态风险为轻微,就各个采样点而言,综合污染状况以潇河下游的西窑和白马河寿阳水厂出水口处最严重,潇河上游的白马河和潇河交汇前的松塔水库库尾处的重金属污染最轻,这主要是受镉浓度含量的影响,因此,应该限制西窑镇居民生活污水的排放以及加强污水厂对重金属的处理和处置。

[参 考 文 献]

- [1] 严登华,邓伟,王金达,等. 四平市条子河底泥中重金属特征研究[J]. 水土保持通报,2000,20(5):29-31.
- [2] 蒋庆丰,游珍,倪黎明,等. 南通市河流底泥重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 水资源保护,2010,26(5):11-15,19.
- [3] 李玉,俞志明,宋秀贤. 运用主成分分析(PCA)评价海洋沉积物中重金属污染来源[J]. 环境科学,2006,27(1):137-141.
- [4] Kadokami K, Li Xueha, Pan Shuangye, et al. Screening analysis of hundreds of sediment pollutants and evaluation of their effects on benthic organisms in Dokai Bay, Japan[J]. Chemosphere, 2013,90(2):721-728.
- [5] 张建华. 太湖底泥污染物分布特征分析[J]. 环境化学,2011,30(5):1047-1048.
- [6] Schmid P, Bogdal C, Blüthgen N, et al. The missing piece: Sediment records in remote mountain lakes confirm glaciers being secondary sources of persistent organic pollutants[J]. Environmental Science and Technology,2011,45(1):203-208.
- [7] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,2007:164-167.
- [8] 高甲荣,冯泽深,高阳,等. 河溪近自然评价:方法与应用[M]. 北京:中国水利水电出版社,2010.
- [9] 尚英勇,倪师军,张成江,等. 应用地质累积指数评价成都市河流表层沉积物重金属污染[J]. 广东微量元素科学,2005,12(10):12-16.
- [10] 徐争启,倪师军,张成江,等. 应用污染负荷指数法评价攀枝花地区金沙江水系沉积物中的重金属[J]. 四川环境,2004,23(3):64-67.
- [11] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment ecological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8):975-1000.
- [12] 唐银健. Hakanson 指数 y 法评价水体沉积物重金属生态风险的应用进展[J]. 环境科学导则,2008,27(3):66-68.
- [13] 程杰,李学德,花日茂,等. 巢湖水体沉积物重金属的分布及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报,2008,27(4):1403-1408.
- [14] 弓晓峰,陈春丽,周文斌,等. 鄱阳湖底泥中重金属污染现状评价[J]. 环境科学,2006,27(4):732-736.
- [15] 苏伟,刘景双,李方. 第二松花江干流重金属污染物健康风险评价[J]. 农业环境科学学报,2006,25(6):1611-1615.
- [16] 姜喜民,丁晓黎,熊伟. 应用模糊数学法评价嫩江上游水质状况[J]. 黑龙江水利科技,2009,37(1):9-10.
- [17] 陈翠华,倪师军,何彬彬,等. 基于 GIS 技术的江西德兴地区水系沉积物重金属污染的潜在生态危害研究[J]. 地球科学进展,2008,23(3):312-322.