

王雪平,王淑红. 河南省淮河流域底泥重金属形态分布特征及其潜在风险评价[J]. 江苏农业科学,2017,45(15):264-270.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.15.067

河南省淮河流域底泥重金属形态分布特征及其潜在风险评价

王雪平¹, 王淑红²

(1. 黄河水利职业技术学院, 河南开封 475004; 2. 开封浦华紫光水业有限公司, 河南开封 475000)

摘要:通过现场调查采样及室内分析,采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和修正的欧洲共同体标准物质局(BCR)连续提取法研究河南省淮河流域底泥中重金属铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、铬(Cr)、镍(Ni)、镉(Cd)污染状况及特征,并利用 N. L. Nemerow 综合污染指数法和地累积指数(I_{geo})法对重金属污染状况和潜在生态风险进行综合评价。结果表明:(1)河南省淮河流域中各重金属浓度均表现为表土>底泥,其中表土 Cr 含量与底泥 Cr 含量差异不显著,Pb、Zn 占重金属总量比例较高,Cr、Cd 占重金属总量比例较小;河南省淮河流域中养分含量均表现为表土>底泥,其中表土全磷含量与底泥全磷含量差异不显著。(2)Pearson 相关性分析可知,河南省淮河流域底泥中有机碳含量与大部分重金属浓度均呈极显著正相关;除了 Cr 浓度与全钾含量呈显著正相关,Cr、Ni 浓度与养分含量均没有显著的相关性。表明有机碳是影响这些重金属元素分布特征的重要因素,但有机碳的这种特性并非适用于所有重金属。(3)河南省淮河流域表土和底泥 Cu、Cr 主要以酸溶可交换态形式存在,Pb、Cd 主要以水溶态形式存在,Zn 则主要是以可氧化态和可还原态 2 种不稳定形态存在,Ni 较均匀地分布于 5 种形态中;表土和底泥中 6 种重金属生物活性系数大小依次为 Cu>Ni>Cr>Zn>Pb>Cd,表土和底泥 Cu、Ni 表现出相对较高的不稳定性和可利用性。(4)河南省淮河流域表土和底泥重金属 Cu、Zn、Cr、Ni 单因子污染系数均值均小于 1,多数属于安全级别,Pb、Cd 单因子污染系数均值均大于 1,属于轻度污染水平;表土和底泥污染系数均值由大到小依次为 Pb>Cd>Cr>Cu>Zn>Ni。(5)河南省淮河流域表土和底泥中重金属危害指数(E_i)基本表现为 Cd>Pb>Cu>Cr>Ni>Zn,其中表土和底泥毒性最强的是 Cd、Pb,多数处于严重危害范围($160 < E_i \leq 320$),表土和底泥其他重金属的危害指数值则较小($E_i \leq 40$),均处于低风险水平;各重金属污染水平基本表现为表土>底泥。(6)累积指数(I_{geo})评价结果表明,河南省淮河流域表土和底泥各种重金属元素的富集程度为 Cd>Pb>Zn>Cu>Ni、Cr,表土和底泥 Cd、Pb 元素达到了 3 级及以上的污染程度,其他元素则是轻污染、中污染或者无污染水平。

关键词:淮河流域;底泥;重金属;环境评价;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);BCR;连续提取法

中图分类号: X522

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2017)15-0264-07

重金属是难降解、累积性元素,通过生物化学循环或食物链在生态系统中积累,导致水体净化效能降低或水体富营养化,对生态系统构成直接或潜在的危害。流域底泥是污染物的重要载体,通过大气沉降、废水排放、雨水淋溶、冲刷等多种途径沉积到底泥中并逐渐富集^[1-2]。流域底泥富含有机碳、铁锰氧化物及次生黏土矿物,它们对重金属离子有很强的吸附作用,从而使进入水体中的重金属污染物积聚于底泥中,因此,底泥是重金属元素的汇^[3-5];当底泥-水界面的理化条件发生改变时,底泥中的重金属会再次释放,成为二次污染源,影响上覆水体的水质,从而成为重金属污染的源,记录着整个流域环境变化的各种信息^[6]。因此,底泥中污染物的浓度在一定程度上可以间接反映河湖湿地的污染程度。由于重金属污染具有长期性、不可逆性、隐蔽性、循环性以及难降解性等

特点,湖泊水环境重金属污染的调控仍是一个长期而艰巨的任务^[7]。因此,研究底泥中重金属的迁移-转化行为是水体重金属污染评价和调控的重要基础。

20 多年来,随着现代工业的迅速发展,化石燃料燃烧、土地利用方式、石油开发和农业开垦等高强度人为活动综合作用,再加上自然和人文因素的双重影响,导致河南省淮河流域生态系统严重地退化,水质(水体富营养化)和底泥重金属污染也呈现出恶化的趋势,这些直接危害了淮河两岸人民群众的身体健康和生命安全,科学、妥善处理河南省淮河流域底泥重金属带来的生态环境问题已经迫在眉睫^[8-9]。有关底泥中重金属的研究,尤其是底泥中重金属的分布特征、底泥中重金属的生物有效性,以及污染情况的综合评价和潜在生态风险评价缺乏深入研究^[10-11];此外,底泥重金属含量的研究不能提供足够的关于重金属的迁移转化、生物有效性和毒性等方面的信息,而不同形态重金属具有不同的生物有效性和毒性,因此,对底泥中重金属的形态研究对于辨识底泥的地球化学循环具有重要的作用,同时在底泥土地利用前需获得底泥中重金属的环境行为信息并评估其潜在的生态风险^[12-13]。本研究采用欧洲共同体标准物质局(European Community

收稿日期:2016-04-25

基金项目:河南省科技攻关项目(编号:172102410035);黄河水利职业技术学院校内科研基金(编号:2016KXSJ009)。

作者简介:王雪平(1978—),女,河南兰考人,硕士,讲师,主要研究方向为环境生态污染及水处理。E-mail:Wangxue_ping@126.com。

Bureau of Reference, 简称 BCR) 的连续提取法和地累积指数 (I_{geo})、单一金属生态潜在危害指数 ($E_i r$)、多金属潜在生态风险指数 (Ri) 法, 将重金属分为 5 种结合态 (水溶态、酸溶/可交换态、可还原态、可氧化态、残渣态), 研究河南省淮河流域底泥重金属各形态之间及重金属形态与其他指标间的关系, 为河南省淮河流域乃至全国河流的重金属污染综合治理与保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

淮河流域地处我国东部, 地理位置 $111^{\circ}55' \sim 121^{\circ}25'E$, $30^{\circ}55' \sim 36^{\circ}36'N$, 介于长江和黄河流域之间, 全长约 1 000 km, 总落差约 200 m。发源于河南省桐柏山、伏牛山, 跨河南、安徽、山东、江苏 4 省 40 市 181 县(市), 总面积为 27 万 km^2 , 是我国南北方的天然分界线, 其中淮河水系从淮源到洪河口为上游, 洪河口至洪泽湖(出口)中渡为中游, 洪泽湖中渡以下为下游。淮河干流以南为亚热带气候, 以北是暖温带气候, 由于位于南北气候过渡带, 并且处于海洋向内陆的过渡区, 所以淮河流域的降水时空分布变化大, 淮河流域作为南北气候过渡带, 四季分明, 雨热同季, 气候多变, 易发生极端天气。这里气温南高北低, 年均气温约为 $13 \sim 16^{\circ}C$ 。域内降水时空分布不均, 具有南部多, 北部少, 山区多, 平原少, 年内降水分集中(多集中于汛期), 年际变化大的特点, 多年平均降水量为 878 mm, 受冷暖空气交替影响, 四季分明, 夏季高温多雨, 冬季寒冷干燥, 汛期为 5—10 月。淮河流域的地下水主要有平原区土壤孔隙水、山丘区结构裂隙水和裂隙溶洞水, 裂隙水主要分布于西部、南部山区, 溶洞水主要分布于豫西溶洞山丘区。淮河支流众多, 河南省流域面积在 100 km^2 以上的有 271 条, 省界以上汇入的主要支流有沙颍河、师河、竹竿河、寨河、潢河、白露河、史灌河、浍河、洪河。其中沙颍河发源于伏牛山区石人山, 是淮河的最大支流, 集水面积 39 880 km^2 , 省界以上河长 417 km, 集水面积 34 440 km^2 , 占沙颍河水系的 86.4%。该地区地形地貌特征为大平小不平, 岗冲交错, 水系复杂。分别在 2014—2015 年 8 月在河南省淮河流域最大的支流沙颍河采集表土和底泥样品, 沿着沙颍河布设 20 个采样点, 每个采样点相距 1 km 左右, 每个采样点分别设置 5 个取样品点(表土和底泥), 表土采样设在岸边(深度为 0~10 cm), 底泥在离岸边 5 m 左右使用聚氯乙烯(PVC)管和抓取式采样器(grab sampler)采集, 每个采样点分别搜集 5 个表土和底泥样品作为重复(>2 kg 鲜土), 样品经自然条件风干 20 d 后, 去除石块、植物残体等残杂物, 磨细, 过 100 目筛, 待用。

1.2 底泥样品预处理

1.2.1 仪器和试剂 仪器: 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, Agilent 7500, USA); 微波消解仪, 美国 CEM 公司; 消解罐、聚四氟乙烯坩埚、恒温电热板、亚沸蒸馏器(Berghof BSB-939-IR, German); 电子天平(German, 精确至 0.01 g); 100 mL 容量瓶、玻璃漏斗、定量滤纸。

试剂: 去离子水; 浓硝酸, $\rho = 1.42$ g/mL, 优级纯; 超纯水仪, Milli-Q, France; 硝酸, 经亚沸蒸馏器二次蒸馏酸; 氢氟酸, 超纯, 上海化学试剂一厂; 高氯酸, 优级纯, 天津东方化工试剂厂。

1.2.2 养分的测定 有机碳含量的测定采用重铬酸钾氧化外加热法; 全磷和有效磷含量的测定采用 NaOH 熔融-钼锑抗比色法; 全氮含量的测定采用全自动凯氏定氮法; 全钾含量的测定采用火焰分光光度计法; 碱解氮含量的测定采用培养扩散法。

1.2.3 重金属质量分数的测定 样品经自然风干后, 碾磨并过 60 目筛, 称取约 0.500 0 g 加工好的样品(精确到 0.000 1 g)经 $HClO_4 - HNO_3 - HF$ 消化处理, 用电感耦合等离子体质谱仪内标法测定锌(Zn)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)含量, 采用冷原子吸收微分测仪, 为 ICP 配置氢化物发生器, 确保所需仪器的灵敏度。同时取土壤样品 0.250 0 g(精确到 0.000 1 g)于 25 mL 比色管中, 加入新配(1:1)王水 10 mL, 于沸水浴中加热 2 h, 其间要充分振摇 2 次, 冷却至室温后加入 10 mL 保存液, 用稀释液定容, 摇匀, 该消解液用来测定铬(Cr)含量。取静置后的消解溶液 5.00 mL 于另 1 25 mL 比色管中, 加入 50 g/L 的硫脲溶液 2.5 mL, 盐酸 2.5 mL, 定容至 25 mL, 该溶液用来测定镍(Ni)含量。ICP-MS 的精确度在 2% 以下, 回收率为 95% 以上, 测定偏差控制在 9% 内, 每个样品设置 3 个平行样(测定数据为 3 次的平均值)。底泥中重金属质量分数的计算公式^[14]:

$$w_M = n \times \frac{V \times C}{m}$$

式中: w 为重金属的质量分数(干基)(mg/kg); M 为所测定的某种重金属; C 为 ICP-MS 测定预处理样品得到的重金属质量浓度(mg/L); n 为 ICP-MS 测定时预处理样品的稀释倍数; m 为底泥样品质量(kg); V 为定容体积(L)。

1.2.4 重金属化学浸提试验 采用修正的 BCR 法^[15-16]分析底泥中重金属形态及对应组分含量, 此方法将重金属分为 5 种化学形态, 分别为水溶态(T1)、酸溶/可交换态(T2)、可还原态(T3)、可氧化态(T4)、残渣态(T5)。准确称取 0.500 0 g 过筛底泥, 放入 50 mL 聚丙烯离心管中, 按表 1 中的浸提条件和步骤进行浸提, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定上清液中重金属浓度。每个样品设置 3 个平行样(测定数据为 3 次的平均值), 每个批次试验设置空白样品。

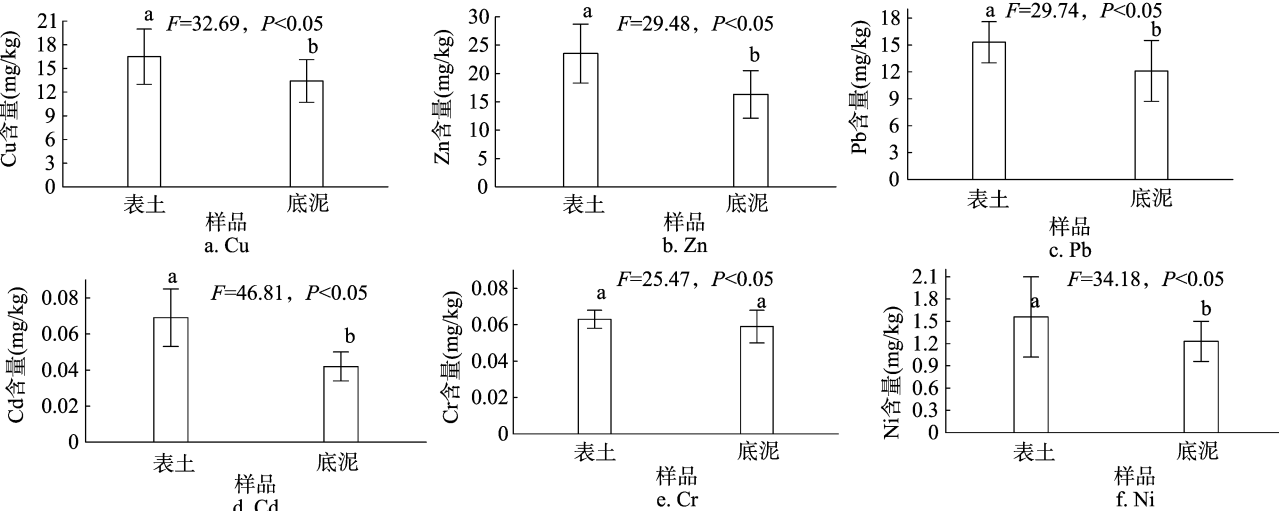
2 结果与分析

2.1 河南省淮河流域底泥重金属分布特征

从图 1 可以看出, 河南省淮河流域底泥中各重金属浓度均表现为表土 > 底泥, 与底泥相比, 表土 Cu 含量高 23.13%, Zn 含量高 44.17%, Pb 含量高 26.45%, Cd 含量高 64.29%, Cr 含量高 6.78%, Ni 含量高 26.83%。其中, 表土 Cu、Zn、Pb、Cd 和 Ni 含量均显著高于底泥, 而表土 Cr 含量与底泥 Cr 含量差异不显著, Pb、Zn 占重金属总量比例较高, Cr、Cd 占重金属总量比例较小。这可能是由于河南省淮河流域受到了不同程度的流域人类活动干扰, 河流输入是流域重金属元素的主要来源。所有重金属元素含量集中分布在表土, 主要是由于受到了上游工业与生活污染物排放影响。此外, 河南省淮河流域是主要的产粮区, 农药、化肥等农业污染物以及农业机器使用过程中排放的污染物随入湖河流输入河南省淮河流域, 在底泥中累积^[17]。因此, 城市工业与生活污染物排放以

表 1 修正的 BCR 连续提取步骤

提取步骤	重金属形态	试剂和条件
1	水溶态(T1)	加入 20 mL 去离子水,移入恒温水浴振荡器中振荡反应 16 h[200 r/min,(25±1)℃]后取出,在 4 000 r/min 下离心 20 min,上清液用 0.45 μm 膜过滤,将滤液储存在 10 mL 的聚乙烯管中,于 4℃ 保存,待测。残留底泥使用 10 mL 去离子水冲洗,离心 20 min 后,去除洗涤水
2	可交换态(T2)	在上步的残留底泥中,加入 20 mL 0.11 mol/L CH ₃ COOH,其他步骤同步骤 1
3	可还原态(T3)	在上步残留底泥中,加入 20 mL 0.1 mol/L 盐酸羟胺(NH ₂ OH·HCl,用 0.1 mol/L HNO ₃ 调至 pH 值=2),余下步骤同步骤 1
4	可氧化态(T4)	在上步残留底泥中加入 5 mL 8.8 mol/L H ₂ O ₂ (30%),加上盖后断续振荡反应 1 h,然后打开盖,在 85℃ 水浴中反应 1 h。再加入 5 mL 8.8 mol/L H ₂ O ₂ 反应 1 h,加入 25 mL 1 H ₂ O ₂ CH ₃ COONH ₄ (用 0.1 mol/L HNO ₃ 调至 pH 值=2),余下步骤同步骤 1
5	残渣态(T5)	将上步残留底泥取出烘干后消解,测定步骤同重金属总量测定



不同小写字母表示表土和底泥差异显著(P<0.05)。图2、图3同

图1 河南省淮河流域表土和底泥重金属含量

及河南省淮河流域周边农业生产污染物的排放将是今后造成河南省淮河流域重金属累积的主要影响因素。

2.2 河南省淮河流域底泥养分分布特征

2.2.1 养分分布特征 从图 2 可以看出,河南省淮河流域中养分含量均表现为表土>底泥,与底泥相比,表土有机碳含量高 39.88%,全氮含量高 26.83%,全磷含量高 3.16%,全钾含量高 52.70%,有效磷含量高 38.50%,表土碱解氮含量高 21.89%;其中表土有机碳、全氮、全钾、速效磷、碱解氮含量均显著高于底泥,而表土全磷含量与底泥全磷含量差异不显著。

2.2.2 Pearson 相关性分析 从表 2 可以看出,河南省淮河流域底泥中有机碳含量与 Cu、Zn、Pb、Cd 浓度呈极显著正相关;全氮含量与 Cu、Zn 和 Pb 浓度呈极显著正相关,与 Cd 浓度呈显著正相关;全磷含量与 Pb 浓度呈显著正相关;全钾含量与 Pb 浓度呈极显著正相关;速效磷含量与 Pb 浓度呈极显著正相关;碱解氮含量与 Cu 浓度呈极显著正相关,Zn 和 Cd 浓度呈显著正相关;除了 Cr 浓度与全钾含量呈显著正相关,Cr 和 Ni 浓度与养分含量均没有显著的相关性。分析结果表明,有机碳是影响这些重金属元素分布特征的重要因素,但有机碳的这种特性并非适用于所有重金属,主要是因为不同重金属的化学性质有差异,往往对其所结合的位点具有一定的选择性,即只与其化学性质相匹配的位点相结合。受此影响,某些重金属元素与总有机碳在分布特征上并不一定有必然的联系。本研究中 Cr、Ni 元素与总有机碳的相关性不显著。表

明有机碳含量是控制河南省淮河流域底泥重金属元素分布的主要因素。

2.3 河南省淮河流域底泥中重金属形态分布特征

重金属的生物毒性不仅与其总量有关,更大程度上由其形态分布所决定,不同形态产生不同的环境效应,直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环。因此,研究重金属的形态分布可提供更为详细的重金属元素迁移性和生物可利用性的信息。根据欧共体参比司提出的三态连续提取法,可将重金属划分为酸可提取态、可还原态、可氧化态和残余态^[18-19]。其中,酸可提取态相当于交换态和碳酸盐结合态的总和,这些组分与土壤结合较弱,最易被释放,具有较大的可移动性和生物有效性,在酸性条件下易释放。可还原态重金属一般以较强的结合力吸附在土壤中的铁锰氧化物上,在还原条件下较易释放。可氧化态重金属主要是有机物和硫化物结合的重金属,这部分重金属在有机物被氧化时有被溶出的风险。残余态一般称为非有效态,因为这部分重金属在自然条件下不易释放出来^[20-21]。本研究采用修正的 BCR 连续提取法提取 6 种重金属。底泥中重金属的形态通常包括水溶态(T1)、酸溶可交换态(T2)、可还原态(T3)、可氧化态(T4)、残渣态(T5),其中,T1 与 T2 之和用于评估底泥中重金属的迁移性,T1、T2、T3 之和用于评估底泥中重金属的生物有效性,由于底泥进入土壤环境后,底泥中有机物会随环境条件变化而转化,与有机物相结合的重金属会被释放出来,因此,在评估底泥中重金属

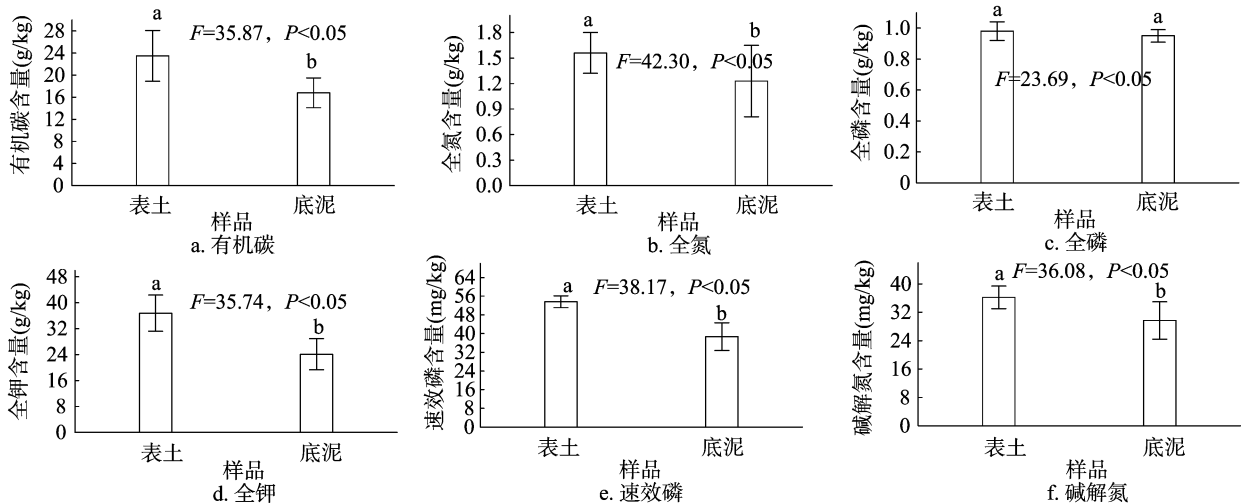


图2 河南省淮河流域表土和底泥养分分布特征

表2 河南省淮河流域底泥重金属与底泥养分之间的关系

养分	相关系数					
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
有机碳	0.903 **	0.876 **	0.912 **	0.905 **	0.356	0.145
全氮	0.837 **	0.723 **	0.886 **	0.686 *	0.425	0.269
全磷	0.298	0.096	0.641 *	0.326	0.267	0.125
全钾	0.631 *	0.689 *	0.756 **	0.314	0.523 *	0.166
速效磷	0.258	0.365	0.723 **	0.578 *	0.235	0.321
碱解氮	0.753 **	0.623 *	0.036	0.546 *	0.421	0.417

注：“**”表示相关性在 0.01 水平上显著（双尾）；“*”表示相关性在 0.05 水平上显著（双尾）。

在环境中的生态风险时除前 3 种形态含量外还需考虑 T4 的含量, T5 只有在极端环境条件下才会被释放出来, 在自然条件下, T5 被认为对环境无污染风险。

2.3.1 重金属形态分布 从图 3-a、图 3-b 可以看出, 河南省淮河流域表土和底泥重金属分布形态基本保持一致, Cu、Cr 主要以酸溶可交换态形式存在, 表明表土和底泥中 Cu、Cr 对环境的风险是累积性的; Pb、Cd 主要以水溶态形式存在, 表明 Pb、Cd 主要以与表土和底泥中水溶性有机物结合形式存在; Zn 则主要是以可氧化态和可还原态 2 种不稳定形态存在, 表现很高的潜在移动性和生物可利用性, 极大地威胁着土壤环境的生态安全, 应进一步评估其对生态系统的风险级别; Ni 较均匀地分布于 5 种形态中, 表明底泥中 Ni 的富集受到了底泥吸附、吸收、有机物螯合和结晶化合物固定等物理化学作用, 由于各表土和底泥中 Ni 前 4 种形态含量比例均低于 80%, 因此, Ni 在土壤环境中生态风险较 Cu、Cr、Zn 低。Zn、Ni 的水溶态差异较大, 表明表土和底泥对 Zn、Ni 吸附吸收作用差异较大; Cr 的水溶态含量较低, 表明 Cr 主要以非水溶性化合物形式存在; Cd 有部分残余态, 但其酸可提取态 (包括水溶态、可交换态、碳酸盐结合态等) 占有一定的比例, 因此, 要注意 Cd 在酸性条件下的释放。综上所述, 河南省淮河流域表土和底泥重金属的不稳定态所占比例较高, 这是因为表土和底泥主要是由微生物絮体构成, 具有较大比表面积, 有利于重金属离子的表面弱吸附, 这些弱吸附态的金属离子易于重新释放到水溶液中, 从而导致重金属的活性高于其他底泥^[20]。

2.3.2 重金属生物活性系数 重金属的生物活性系数 (MF) 是易利用态与总量之间的比率, 反映不同重金属被生物利用, 进而对环境构成潜在危害的能力。从图 3-c、图 3-d 可以看出, 河南省淮河流域表土和底泥中 6 种重金属生物活性系数大小依次为 $Cu > Ni > Cr > Zn > Pb > Cd$, 其中表土和底泥 Cu、Ni 活性系数差异不显著, Pb、Cd 活性系数差异不显著, 表明表土和底泥 Cu、Ni 表现出相对较高的不稳定性 and 可利用性, 而作为 2 种毒性较强的重金属 Pb、Cd 在表土和底泥中稳定性好, 生物可利用性低。Zn、Cr 也表现出较高的生物活性, 其潜在的迁移性和植物毒性在底泥利用时应给予关注。

2.4 河南省淮河流域底泥中重金属污染评价

2.4.1 河南省淮河流域底泥重金属污染单因子评价 (1) 单因子指数法^[22]:

$$P_i = C_i / S_i$$

式中: P_i 为污染指数; C_i 为污染物实测值; S_i 为污染物评价标准; i 代表某种污染物。

(2) N. L. Nemerow 综合污染指数法:

$$P_i = \{ [(C_i / S_i)_{\max}^2 + (C_i / S_i)_{\text{ave}}^2] / 2 \}^{1/2}$$

式中: P_i 为综合污染指数; $(C_i / S_i)_{\max}$ 为土壤重金属元素中污染指数最大值; $(C_i / S_i)_{\text{ave}}$ 为土壤各污染指数的平均值, 用评价公式计算出的污染指数, 按照土壤环境质量分级标准 (表 3) 进行评价。

从表 4 可见, 从整个调查区域范围来看, 表土和底泥重金属 Cu、Zn、Cr、Ni 单因子污染系数均值均小于 1, 属于安全或警戒级别, Pb 和 Cd 单因子污染系数均值均大于 1, 属于轻度污染水平; 表土和底泥污染系数均值由大到小依次为 $Pb > Cd > Cr > Cu > Zn > Ni$, 表明, Pb、Cd 是整个河南省淮河流域底泥中最主要的环境污染因子; 对于同种重金属, 各单因子污染系数均表现为表土 > 底泥, 表明表土的污染程度高于底泥。

2.4.2 潜在生态风险指数 不同重金属对人体健康产生的危害不同, 即使在底泥中浓度相同, 产生的危害也有差别。采用瑞典学者 Hakanson 在 1980 年提出的底泥潜在生态风险指数法对河南省淮河流域底泥中重金属污染状况进行评价^[23], 将重金属元素的生态效应、环境效应及毒理学联系起来, 较纯粹采用重金属元素污染程度更好地反映重金属元素的潜在危

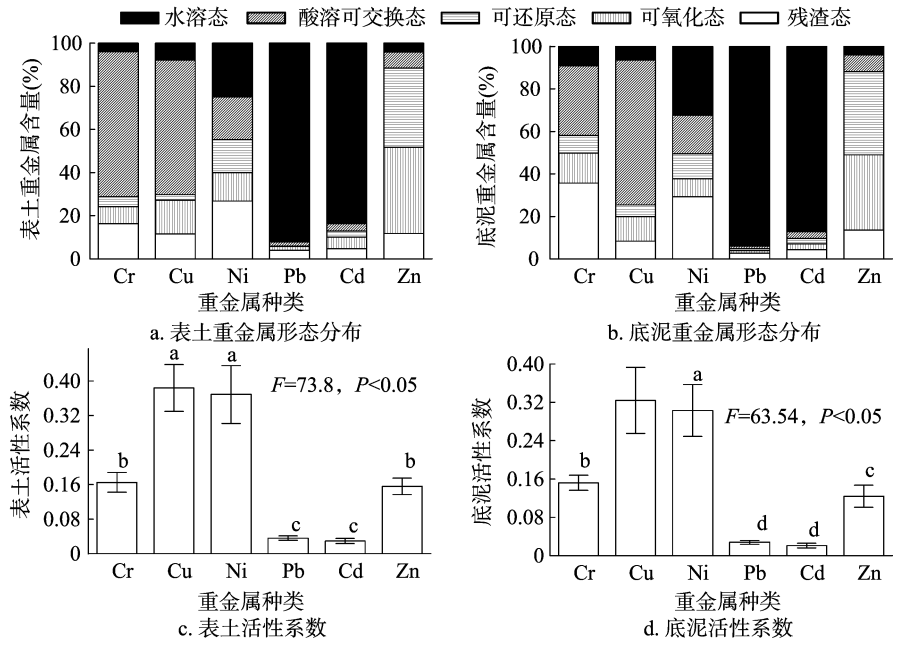


图3 河南省淮河流域表土和底泥重金属的形态分布与活性系数

表3 土壤质量分级标准

等级划分	单因子污染系数	潜在生态风险程度	污染程度
1	$P_i < 0.7$	$P_i < 0.7$	安全
2	$0.7 < P_i \leq 1$	$0.7 < P_i \leq 1$	警戒级
3	$1 < P_i \leq 2$	$1 < P_i \leq 2$	轻度污染
4	$2 < P_i \leq 3$	$2 < P_i \leq 3$	中度污染
5	$P_i \geq 3$	$P_i \geq 3$	重度污染

表5 潜在生态危害评价标准

E_i	R_i	潜在生态风险程度
≤ 40	≤ 150	低
$> 40 \sim 80$	$> 150 \sim 300$	中等
$> 80 \sim 160$	$> 300 \sim 600$	重
$> 160 \sim 320$	$> 600 \sim 1\ 200$	严重
> 320	$> 1\ 200$	极严重

表4 表土和底泥中重金属污染单因子评价结果

项目	单因子污染系数 P_i						综合污染系数 P_i
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	
表土	0.62	0.69	1.86	1.26	0.95	0.16	5.54
底泥	0.51	0.43	1.24	1.05	0.73	0.08	4.04
平均值	0.57	0.56	1.55	1.16	0.84	0.12	4.79

表6 重金属毒性响应系数及其参比值

重金属	毒性响应系数	参比值 (mg/kg)
Cr	2	66
Cu	5	20
Pb	5	26
Zn	1	62
Cd	30	0.097
Ni	2	29.8

表7 表土与底泥中重金属潜在污染评价

项目	E_i						R_i	风险程度
	Cr	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni		
表土	23.6	35.7	169.2	6.3	236.7	9.8	481.3	中等
底泥	15.8	26.1	156.3	5.4	198.2	6.2	408.0	中等
均值	19.7	30.9	162.8	5.9	217.5	8.0	444.7	

害。其中底泥中重金属的潜在生态危害指数 E_i 为

$$E_i = \frac{T_i \times C_i}{C_0}$$

式中: E_i 为第 i 种重金属的潜在生态危害指数; T_i 为第 i 种重金属的毒性响应系数; C_i 为第 i 种重金属的测定浓度 (mg/kg); C_0 为重金属元素的参比值 (mg/kg)。

根据 E_i 与 R_i 值大小,对 Hakanson 提出的重金属生态危害程度的划分标准进行了适当调整,不同重金属复合生态危害指数 (R_i) 的计算公式如下:

$$R_i = \sum R_i。$$

潜在生态危害评价标准见表 5,重金属毒性响应系数及其参比值见表 6。

利用本次试验实测的底泥中重金属 Cr、Cu、Pb、Ni、Zn、Cd 总量计算得到河南省淮河流域底泥中重金属的潜在生态危害指数结果见表 7。经计算可知河南省淮河流域表土和底泥中重金属的潜在生态危害指数 (E_i) 与复合生态危害指数 (R_i)。从表 7 可以看出,河南省淮河流域表土和底泥中重金属危害指数 (E_i) 基本表现为 $Cd > Pb > Cu > Cr > Ni > Zn$,局部有所波

动,其中表土和底泥毒害性最强的是 Cd,均处于严重危害范围 ($160 < E_i \leq 320$),表土和底泥毒害性次之的是 Pb,均处于严重或重度危害范围 ($160 < E_i \leq 320$ 、 $80 < E_i \leq 160$),表土和底泥其他重金属的危害指数值则较小 ($E_i \leq 40$),均处于低风险水平;各重金属污染水平基本表现为表土 $>$ 底泥。河南省淮河流域表土和底泥 6 种重金属的潜在生态风险指数 R_i 分别为 481.3 和 408.0,均处于重度污染水平,总体上潜在风险指数相对较高。底泥中重金属的潜在风险与重金属的形态密切相关,河南省淮河流域底泥生态风险性与底泥中各形态重金属的分析结果基本一致,即河南省淮河流域底泥中重金属

生物有效态比例较高,会对环境造成较重的威胁。

2.4.3 地累积指数(I_{geo})法 地累积指数法是从环境地球化学的角度出发评价底泥中重金属的污染,除考虑到的人为污染因素、环境地球化学背景值外,还考虑到工业可能引起的背景值变动的因素,弥补了同类其他评价法的不足,因此在欧洲被广泛采用,目前也应用于土壤中元素的污染评价, I_{geo} 对应的污染程度与分级见表 8。其计算公式如下^[24]:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)]。$$

式中: C_n 为元素 n 在底泥中的含量(实测值); B_n 为工业前该元素的地球化学背景值;取 k 值为 1.5。

表 8 重金属地累积指数与污染程度分级

地累积指数 I_{geo}	级别	污染程度
$I_{\text{geo}} < 0$	0	无
$0 \leq I_{\text{geo}} < 1$	1	轻
$1 \leq I_{\text{geo}} < 2$	2	中
$2 \leq I_{\text{geo}} < 3$	3	中-强
$3 \leq I_{\text{geo}} < 4$	4	强
$4 \leq I_{\text{geo}} < 5$	5	强-极强
$I_{\text{geo}} \geq 5$	6	极强

从表 9 可以看出,河南省淮河流域表土和底泥各种重金属元素的富集程度为 $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$ 、Cr,表土和底泥 Cd、Pb 元素达到了 3 级及以上的污染程度,表土和底泥 Pb 元素达到了中-强污染水平,表土 Cd 元素达到了强污染水平,表土 Zn 元素达到了中污染水平,其他元素则是轻污染、中污染或者无污染水平,这与重金属的形态分布和潜在生态风险评价的结果基本吻合。

表 9 河南省淮河流域底泥重金属的地累积指数

项目	I_{geo}					
	Cr	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni
表土	0.09	0.23	2.36	1.56	3.69	0.06
底泥	0.01	-0.03	2.17	0.98	2.25	0.03
均值	0.05	0.10	2.27	1.27	2.86	0.05

3 结论与讨论

河南省淮河流域中各重金属浓度均表现为表土 > 底泥,与底泥相比,表土 Cu、Zn、Pb、Cd 和 Ni 含量均显著高于底泥,表土与底泥 Cr 含量差异不显著,Pb、Zn 占重金属总量比例较高,Cr、Cd 占重金属总量比例较小。

河南省淮河流域中养分含量均表现为表土 > 底泥,与底泥相比,表土有机碳含量高 39.88%,全氮含量高 26.83%,全磷含量高 3.16%,全钾含量高 52.70%,有效磷含量高 38.50%,碱解氮含量高 21.89%;其中表土有机碳、全氮、全钾、速效磷、碱解氮含量均显著高于底泥,而表土全磷含量与底泥差异不显著。

Pearson 相关性分析可知,河南省淮河流域底泥中有机碳含量与 Cu、Zn、Pb、Cd 等重金属浓度均呈极显著正相关;除了 Cr 浓度与全钾含量呈显著正相关,Cr 和 Ni 浓度与养分含量均没有显著的相关性。表明有机碳是影响这些重金属元素分布特征的重要因素,但有机碳的这种特性并非适用于所有重金属。

河南省淮河流域表土和底泥重金属分布形态基本保持一

致,Cu 和 Cr 主要以酸溶可交换态形式存在,Pb 和 Cd 只要以水溶态形式存在,Zn 则主要是以可氧化态和可还原态 2 种不稳定形态存在,Ni 较均匀地分布于 5 种形态中。

河南省淮河流域表土和底泥中 6 种重金属生物活性系数大小依次为 $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$,其中表土和底泥 Cu 和 Ni 活性系数差异不显著,Pb 和 Cd 活性系数差异不显著,表明表土和底泥 Cu、Ni 表现出相对较高的不稳定性 and 可利用性,作为 2 种毒性较强的重金属,Pb、Cd 在表土和底泥中稳定性好,生物可利用性低。

表土和底泥重金属 Cu、Zn、Cr、Ni 单因子污染系数均值均小于 1,属于安全或警戒级别,Pb 和 Cd 单因子污染系数均值均大于 1,属于轻度污染水平;表土和底泥污染系数均值由大到小依次为 $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ 。

根据潜在生态风险指数评价结果,河南省淮河流域表土和底泥中重金属危害指数(E_i)基本表现为 $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn}$,局部有所波动,其中表土和底泥毒性最强的是 Cd,均处于严重危害范围($160 < E_i \leq 320$),表土和底泥毒性次之的是 Pb,均处于严重或重度危害范围($160 < E_i \leq 320$ 、 $80 < E_i \leq 160$),表土和底泥其他重金属的危害指数值则较小($E_i \leq 40$),均处于低风险水平;各重金属污染水平基本表现为表土 > 底泥。河南省淮河流域表土和底泥 6 种重金属的潜在风险指数 R_i 为分别为 481.3 和 408.0,均处于重度污染水平,总体上潜在风险指数相对较高。

累积指数(I_{geo})评价结果表明,河南省淮河流域表土和底泥各种重金属元素的富集程度为 $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$ 、Cr,表土和底泥 Cd 和 Pb 元素达到了 3 级及以上的污染程度,其中表土和底泥 Pb 元素达到了中-强污染水平,表土 Cd 元素达到了强污染水平,表土 Zn 元素达到了中污染水平,其他元素则是轻污染、中污染或者无污染水平。

参考文献:

- [1] Chary N S, Kamala C T, Raj D S. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008, 69 (3): 513 - 524.
- [2] Singh A, Sharma R K, Agrawal M, et al. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India [J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48 (2): 611 - 619.
- [3] Bryan G W, Langston W J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review [J]. Environmental Pollution, 1992, 76 (2): 89 - 131.
- [4] 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 (8): 1019 - 1028.
- [5] Farkas A, Erratico C, Viganò L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po [J]. Chemosphere, 2007, 68 (4): 761 - 768.
- [6] Yi Y, Yang Z, Zhang S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin [J].

- Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2575–2585.
- [7] Fernandes H M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: The role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in Bottom sediments[J]. Environmental Pollution, 1997, 97(3): 317–325.
- [8] 陈孝杨, 严家平, 贺 勇. 淮河流域安徽段水系沉积物中重金属和有机碳的含量研究[J]. 能源环境保护, 2008, 22(6): 24–28.
- [9] 高 磊. 淮河流域典型污染物多介质累积特征与生态风险评价[D]. 上海: 华东师范大学, 2008.
- [10] Zhang W, Feng H, Chang J, et al. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: an assessment from different indexes[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(5): 1533–1543.
- [11] Pekey H. The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52(10): 1197–1208.
- [12] Tomlinson D L, Wilson J G, Harris C R, et al. Problems in the assessment of heavy – metal levels in estuaries and the formation of a pollution index [J]. Helgoländer Meeresuntersuchungen, 1980, 33(1): 566–575.
- [13] Sundaray S K, Nayak B B, Lin S, et al. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study: Mahanadi basin, India [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 1837–1846.
- [14] Gong Q J, Deng J, Xiang Y C, et al. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing [J]. Journal of China University of Geosciences, 2008, 19(3): 230–241.
- [15] Bai J H, Cui B S, Chen B, et al. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from a typical plateau lake wetland, China [J]. Ecological Modelling, 2011, 222(2): 301–306.
- [16] Woiatke P, Wellmitz J, Helm D, et al. Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube [J]. Chemosphere, 2003, 51(8): 633–642.
- [17] Macklin M G. Fluxes and storage of sediment – associated heavy metals in floodplain systems: assessment and river basin management issues at a time of rapid environmental change [J]. Floodplain processes, 1996, 13: 441–459.
- [18] Li Y, Wang Y B, Gou X, et al. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non – ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18(6): 1124–1134.
- [19] Rubio B, Nombela M A, Vilas F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(11): 968–980.
- [20] Gao X, Chen C T. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay [J]. Water Research, 2012, 46(6): 1901–1911.
- [21] Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment [J]. Talanta, 1998, 46(3): 449–455.
- [22] Ankley G T, Ditoro D M, Hansen D J, et al. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15(12): 2056–2066.
- [23] Hossain M K, Strezov V, Chan K, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(1): 223–228.
- [24] Kwok C K, Liang Y, Wang H, et al. Bioaccumulation of heavy metals in fish and Ardeid at Pearl River Estuary, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 106: 62–67.
- (上接第 263 页)
- [9] Shehzadi M, Afzal M, Khan M U, et al. Enhanced degradation of textile effluent in constructed wetland system using *Typha domingensis* and textile effluent – degrading endophytic bacteria [J]. Water Research, 2014, 58: 152–159.
- [10] Zhao Y Q, Collum S, Phelan M, et al. Preliminary investigation of constructed wetland incorporating microbial fuel cell: batch and continuous flow trials [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229: 364–370.
- [11] Martin M, Oliver N, Hernandez – Crespo C, et al. The use of free water surface constructed wetland to treat the eutrophicated waters of lake L'Albufera de Valencia (Spain) [J]. Ecological Engineering, 2013, 50(SI): 52–61.
- [12] Abe K, Komada M, Ookuma A, et al. Purification performance of a shallow free – water – surface constructed wetland receiving secondary effluent for about 5 years [J]. Ecological Engineering, 2014, 69: 126–133.
- [13] 于君宝, 侯小凯, 韩广轩, 等. 多介质人工湿地对生活污水中氮和磷的去除效率研究[J]. 湿地科学, 2013, 11(2): 233–239.
- [14] 杜 刚, 黄 磊, 高 旭, 等. 人工湿地中微生物数量与污染物去除的关系[J]. 湿地科学, 2013(1): 13–20.
- [15] 李家科, 高志新, 汪琴琴, 等. 不同水深下多级串联人工湿地对城市地面径流的净化效果[J]. 水土保持学报, 2014, 28(3): 125–133.
- [16] 崔 芳. 利用水平潜流人工湿地净化城市湖泊污水——以西安市兴庆湖为例[J]. 湿地科学, 2015, 13(2): 207–210.
- [17] 吕 涛, 吴树彪, 柳明慧, 等. 潮汐流及水平潜流人工湿地污水处理效果比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(8): 1618–1624.
- [18] 周旭丹, 孙晓刚, 赵春莉, 等. 人工湿地植被根区土壤性质及其净化水质季节效应分析[J]. 生态环境学报, 2015, 24(6): 1043–1049.
- [19] 刘长娥, 宋祥甫, 刘福兴, 等. 潜流 – 表面流复合人工湿地的河道水质净化效果[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(8): 11–18.
- [20] 籍国东, 孙铁珩, 李 顺, 等. 人工湿地及其在工业废水处理中的应用[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2): 224–228.
- [21] 吴振斌, 成水平, 贺 锋, 等. 垂直流人工湿地的设计及净化功能初探[J]. 应用生态学报, 2002, 13(6): 715–718.
- [22] 钟成华, 李 杰, 邓春光. 人工湿地废水处理中氮、磷去除机理研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2008, 30(4): 141–146.