ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第3期

Vol.34 No.3

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学 (HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE 第34卷 第3期 2013年3月15日

目　次

典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估

李如忠[1], 姜艳敏[1], 潘成荣[2], 陈婧[1], 徐晶晶[1]
(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009; 2. 安徽省环境科学研究院, 合肥 230071)

摘要: 采用改进的 Tessier 连续提取法分析了铜陵市惠溪河表层沉积物中 7 种重金属(Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb、As)的形态分布,并以风险评价编码法(RAC)和平均沉积物质量基准系数法(SQG-Q)对沉积物重金属污染程度和生态风险进行评价. 结果表明:① Cr 和 As 主要以残渣态存在,Zn、Ni 和 Pb 主要以残渣态和 Fe-Mn 氧化物结合态存在,Cu 主要以有机结合态存在,Cd 有机结合态的质量分数较低,其它几种形态大体接近. ② Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 和 As 有效态的质量分数分别为 46.48%、4.62%、4.05%、4.12%、9.17%、0.97% 和 0.03%; 按照 RAC 判定,Cd 对环境构成高风险,Cr、Cu、Zn 和 Ni 的环境危害处于低风险水平,Pb 和 As 则无风险. ③ 惠溪河沉积物 SQG-Q 均值为 10.42,远大于 1.0,表明该河流具有非常高的潜在生物毒性效应; Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 和 As 的 PEL-Q 系数分别为 4.23、1.14、20.75、6.04、2.33、4.58 和 41.71,表明 7 种重金属的潜在生物毒性很大,不利生物效应将频繁发生.

关键词: 重金属; 风险评价编码法; 生物可利用性; 平均沉积物质量基准系数法; 生物毒性; 铜陵市
中图分类号: X142; X820.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2013)03-1067-09

Fraction Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Stream Sediments from a Typical Nonferrous Metals Mining City

LI Ru-zhong[1], JIANG Yan-min[1], PAN Cheng-rong[2], CHEN Jing[1], XU Jing-jing[1]
(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Institute of Environmental Science, Hefei 230071, China)

Abstract: A modified Tessier's sequential extraction procedure was used to investigate the fraction of seven types of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, As) in the surface sediments from Huixi Stream in Tongling City, a typical nonferrous metals mining city, China. Based on speciation distribution analysis of these metals, contamination degree and ecological risk assessment of heavy metals were conducted by means of risk assessment code (RAC) and mean sediment quality guideline quotient (SQG-Q). The results show that: ① Cr and As are major composed with residual fractions, Zn, Ni and Pb are mainly constituted of residual and bound to iron and manganese oxides fractions, and Cu is dominated by bounding to organic matter, while Cd exists in approximate mass fractions of exchangeable, bound to carbonates, bound to iron and manganese oxides, and residue. ② Carbonate and exchangeable mass fractions of Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb and As reach 46.48%, 4.62%, 4.05%, 4.12%, 9.17%, 0.97% and 0.03%, respectively. According to the RAC, Cd is of high risk to the environment, Cr, Cu, Zn and Ni are of low risk to the environment, while Pb and As pose extreme low risk to the environment. ③ The SQG index, calculated with SQG-Q, is 10.42, which is far higher than the threshold value 1.0, indicating that the sediment in Huixi Stream has a very high potential for biological toxicity effect. The PEL-Q indexes corresponding to Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb and As approach 4.23, 1.14, 20.75, 6.04, 2.33, 4.58 and 41.71, respectively, suggesting that all these metals have great potentials for biological toxicity and the adverse effects will frequently occur.

Key words: heavy metal; risk assessment code (RAC); bioavailability; mean sediment quality guideline quotient (SQG-Q); biological toxicity; Tongling City

水体重金属污染物主要富集在沉积物中,经由水-沉积物界面的交换作用而影响上覆水体的水质,通过生物富集、放大作用,对生态系统构成直接或间接的威胁,甚至通过食物链的逐级传递而最终影响到人类的身体健康. 因此,沉积物重金属污染及其风险一直深受人们的关注[1~3]. 沉积物重金属的环境行为和生物有效性及毒性不仅与重金属的总量有关,与重金属的赋存形态也有密切关系. 可以说,重金属赋存形态是判别重金属毒性响应及其生态风险的重要指标[4],赋存形态不同,重金属相应的迁移性、生物可利用性及毒性也就不同. 因此,从化学形态角度分析重金属污染风险,正逐渐为人们所重视[5~8].

大量实例表明,有色金属矿山开采所产生的固

收稿日期: 2012-05-15; **修订日期**: 2012-07-25
基金项目: 国家自然科学基金项目(51179042); 安徽省环保厅环保公益项目(2011-010)
作者简介: 李如忠(1970~),男,博士,教授,主要研究方向为水环境保护与环境风险评估,E-mail: Lrz1970@163.com

体废弃物和废水不仅对周边土壤环境质量构成危害,对当地河流生态系统也会产生严重影响. 发源于铜陵市西南部山区的惠溪河是一条长约15 km的山地小河流水体,该河上游位于郊外山区,中下游处于城区边缘,并在铜陵市西南城区流入长江. 实地调查发现,由金属采矿和冶金、化工企业废水排放导致的水体重金属污染,已给惠溪河造成了严重的生态危害. 目前,有关沉积物重金属污染及风险评估的研究已有很多,但对这种同时受金属采矿排水、工业废水和生活污水影响,并受历史残存尾矿废渣严重干扰的有色金属矿山城市小河流,似乎还鲜有报道. 本研究拟解析惠溪河沉积物中重金属形态分布特征,并以风险评价编码法[7,8] (risk assessment code, RAC) 和平均沉积物质量基准系数法[2,9] (mean sediment quality guideline quotient, SQG-Q) 对重金属污染程度、生物可利用性和生态风险进行评估,以期为惠溪河重金属污染治理提供依据.

1 研究区域与方法

1.1 研究区概况

铜陵市位于安徽省南部、濒临长江下游南岸,地处东经117°42′00″~118°10′06″、北纬30°45′12″~31°07′56″之间,属亚热带湿润季风气候. 铜陵市具有3 000多年的采冶铜历史,铜产量居全国第1位,世界第8位,是我国重要的有色金属工业基地,也是全国矿产种类最丰富、储量最多的地区之一,现已探明的铜、金、银、硫、铁、石灰石及伴生的各类稀有金属多达30余种.

惠溪河发源于铜官山南麓的碎石岭,该处是铜陵市重要的黄金产地之一. 目前,在河流源头的碎石岭和城郊结合部的第四村民组下方各有一座小型采金矿,其中碎石岭的小采金矿已基本停产,第四村民组下方的小金矿仍处在开采阶段,所排出的采矿废水成为惠溪河中游河段日常径流的重要补给来源. 惠溪河中游为城市建成区,有少量生活污水排入; 下游狼尾湖周边地区为铜陵市铜冶炼、化工等产业集中区,主要工业类型有铜冶炼、硫磷化工、炼焦、染料化工、钢铁冶炼、机械制造等. 近年来,随着铜陵市城市规模的不断扩大,原本位于郊外的惠溪河流域已与城市主城区连成一片. 于是,惠溪河重金属污染问题也开始引起人们的重视. 据报道,2005年以前,仅狼尾湖接纳的周边冶金、化工等企业废水量就达1.0×10^{7} $t\cdot a^{-1}$,大量的金属污染物随废水进入湖中. 实际上,狼尾湖及周边地区,原本就是铜陵市冶铜尾矿渣的堆放场地. 2007年铜陵市开展了狼尾湖环境污染综合整治,实现了环湖周边工业废水截流,但湖水污染依旧相当严重. 由于惠溪河水携带的重金属在经狼尾湖转输后直接进入长江,加大了长江铜陵段的生态风险.

1.2 样品采集与分析测试

2011年10月,根据河道周边污染源分布及土地开发利用情况,在整个惠溪河上筛选了12个采样点位(见图1). 其中,小倪村以上河段属于山涧溪流,两侧为植被茂密的山丘,除源头处的小型金矿废水排放和少量村镇生活污水影响外,没有其它明显的点污染源; 第四村民组、金矿排污口、田屋小庄、店门口小学等采样点两侧以居住用地为主,且在金矿排污口采样点位右侧200 m处有一座小型金矿,得益于金矿排水和生活污水补给,中游河水明显较上游河段多; 焦化厂以下属于冶金、化工区. 在每个采样点,均采集表层(0~5 cm)沉积物样. 其中,上游源头、大倪村、小倪村和第四村民组等点位,沉积物均为黏性较大且较为细滑的砖红色物质,金矿排污口、田屋小庄和店门口小学采样点的沉积物明显为细沙,焦化厂、金岭道、有机化工厂、狼尾湖(左、右)等采样点的沉积物基本都为类似于沙质黏性壤土的物质,且因承纳工业废水性质的不同,沉积物往往呈现出多种彩色. 在实验室,将沉积物样品放置在阴凉通风处,自然风干、研磨,过200目尼龙筛后,密封保存.

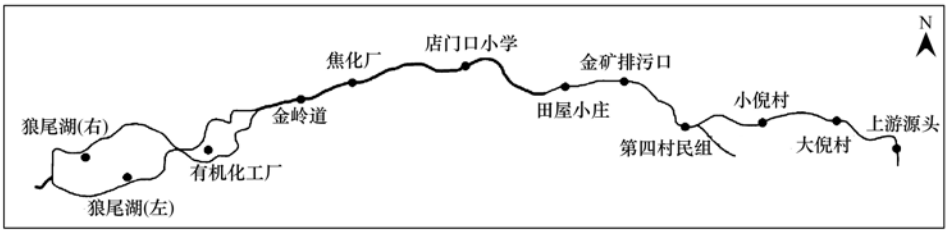


图1 惠溪河不同采样点位示意

Fig. 1 Sampling map for sediments in the Huixi Stream

采用改进的 Tessier 连续提取法分析重金属形态. 该法将重金属形态分为可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机结合态和残渣态等 5 种,具体提取步骤参见文献[1,10]. 重金属 Pb、Cu、Cr、Zn、Ni 和 Cd 采用火焰法,以原子吸收分光光度计(WFX-130A,中国)测定; As 采用氢化物发生-原子荧光光谱法,以双道原子荧光光度计(AFS-820,中国)测定. 所有样品均做相应的试剂空白,并以标准溶液进行质量控制. 沉积物的有机质含量以烧失量(LOI)表示,pH 值以 pH 仪测定(水、土质量比 =5∶1).

1.3 评价方法

目前,有关沉积物重金属污染程度及污染风险的评价方法有很多,但绝大多数都是从全量角度量化重金属污染程度和风险水平,较少考虑赋存形态的影响. 而重金属的生物毒性和生态效应与其赋存形态是密切相关的[5,11],因而不考虑化学形态影响的评价结论存在局限性. 本研究选择风险评价编码法和平均沉积物质量基准系数法,分别从重金属的有效性和生物毒性入手,综合利用重金属形态和全量数据信息,以便更为科学、全面地评估惠溪河沉积物重金属污染状况.

1.3.1 风险评价编码法

在沉积物重金属的赋存形态中,以离子可交换态和碳酸盐结合态存在的重金属元素,由于键合相对较弱,易与上覆水体相互交换,因而具有快速生物可利用性[12,13]. 一般地,重金属的生物有效性越高,其对环境构成的风险也就越大,反之亦然. 风险评价编码法(RAC)是近年来较为常用的沉积物重金属风险表征手段[7,8,14~16],该方法是以离子可交换态和碳酸盐结合态重金属含量占重金属总量的质量分数来评估重金属的有效性(即可利用性),进而对其环境风险进行评价. 为便于对环境风险进行定量评估,RAC 将离子可交换态(F1)和碳酸盐结合态(F2)所占质量分数划分为 5 个等级,见表 1.

表 1　风险评价编码法的等级标准

Table 1　Grade standard of RAC

风险等级	无风险	低风险	中等风险	高风险	极高风险
F1 和 F2 占总量的质量分数/%	<1	1~10	11~30	31~50	>50

1.3.2 平均沉积物质量基准系数法

在生态风险评价指数中,平均沉积物质量基准系数法(SQG-Q)因综合考虑了各种污染因素且采用了最近修订的基准值,而具有较高的可信性和可接受的不确定性水平[2,17]. 该方法是以可能效应浓度(probable effect level,PEL)来计算 SQG-Q 系数,计算表达式为:

$$\text{SQG-Q} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\text{PEL-Q})_i}{n} \tag{1}$$

$$(\text{PEL-Q})_i = \frac{c_i}{\text{PEL}_i} \tag{2}$$

式中,PEL-Q 为可能效应浓度系数,c_i 为重金属 i 的实测浓度,PEL_i 为重金属 i 的可能效应浓度. 根据计算得到的 SQG-Q 系数,可以对研究区沉积物重金属污染进行生态风险评估.

一般地,若 SQG-Q≤0.1,表示该区域未受到重金属污染影响,具有最低的潜在不利生物毒性效应(生物毒性与其他的生物负效应); 若 0.1 < SQG-Q < 1.0,则表示存在中等程度的潜在不利生物毒性效应; 而若 SQG-Q≥1.0,则表示该区域存在非常高的潜在不利生物毒性效应. 这里,可能效应浓度/临界效应浓度(PEL/TEL)基准,是从北美沉积物生物效应数据库(BEDS)中导出的. 实际上,采用 PEL/TEL 也可以对每种重金属的生物毒性进行判别[18,19]. 也就是说,当重金属浓度低于 TEL 时,表明不利生物毒性效应很少发生; 当重金属浓度高于 PEL 时,表明不利生物毒性效应可能频繁发生. 很显然,根据这一评价结果,决策者可以迅速辨别具有潜在生物毒性风险的重金属种类和污染区域.

本研究中,数据处理及图形绘制均采用 Excel 软件.

2 结果与分析

2.1 沉积物重金属含量

在惠溪河沉积物重金属污染研究中,课题组采用 $HCl-HF-HNO_3-HClO_4$ 加热消解,以火焰法原子吸收分光光度计(WFX-130A,中国)和基于氢化物发生-原子荧光光谱法的双道原子荧光光度计(AFS-820,中国),对沉积物中 Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb、As 全量进行了分析测试,所得结果与改进的 Tessier 连续提取法得到的重金属 5 种形态之和

大体接近,表明形态分级提取效果是可靠的. 为统一起见,本研究将以 5 种形态之和代表每种重金属的总量,开展沉积物重金属污染分析和风险评估.

12 个采样点位沉积物中重金属元素总量、pH 及有机质含量见表2. 不难看出,除少数点位的个别元素外,沉积物重金属含量都远超铜陵市土壤背景值[20],其中 Cd 含量为背景值的 3.41 ~ 172.76 倍,Cr 为 0.70 ~ 2.35 倍,Cu 为 3.40 ~ 152.06 倍,Zn 为 0.97 ~ 34.41 倍,Ni 为 1.33 ~ 7.50 倍,Pb 为 0.97 ~ 23.78 倍,As 为 5.07 ~ 72.99 倍,即 Cd、Cu 和 As 是污染相对最为严重的元素.

表 2 不同采样点沉积物中重金属元素含量

Table 2 Content levels of heavy metals in the sediments corresponding to each sampling site

采样位置	元素/$mg\cdot kg^{-1}$							pH	LOI/%
	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	Pb	As		
上游源头	13.15	56.51	591.82	1 161.62	70.55	535.56	495.06	6.79	6.35
大倪村	12.81	110.75	2 234.44	3 227.64	97.16	706.19	1 128.58	6.82	6.68
小倪村	20.98	119.57	4 721.93	4 783.78	166.56	1 593.21	1 656.89	6.83	9.08
第四村民组	20.49	137.03	12 012.51	4 622.40	247.44	1 380.15	1 461.52	6.84	9.36
金矿排污口	3.49	62.93	274.99	135.31	67.77	149.44	282.22	6.94	5.81
田屋小庄	3.74	54.25	399.94	237.61	79.75	419.70	1 267.67	6.92	6.42
店门口小学	3.24	64.64	401.87	208.61	62.16	158.58	399.64	6.89	5.50
焦化厂	3.31	98.55	327.09	206.20	53.44	64.83	125.56	6.92	6.69
金岭道	2.44	105.83	295.20	205.35	43.85	71.32	115.19	6.87	7.05
有机化工厂	4.86	109.63	1 320.00	731.45	56.23	242.62	122.32	6.83	5.91
狼尾湖(左)	2.42	128.16	2 347.32	1 055.39	102.80	359.84	716.92	6.88	12.67
狼尾湖(右)	122.49	183.16	2 011.33	3 065.32	151.08	482.12	736.99	6.98	17.24
铜陵土壤背景值	0.71	78.00	79.00	139.00	33.00	67.00	22.70		

由表 2 可见,上游源头至第四村民组河段的 4 个采样点位沉积物重金属含量显著高于铜陵市土壤背景值,这与惠溪河源头上方(即碎石岭)的小型采金矿废水排放以及黏性较强的沉积物吸附作用有着密切关系. 相比较而言,金矿排污口—焦化厂采样点的中游河段,沉积物重金属含量基本都较上、下游河段偏低. 根据现场调查,在金矿排污口采样点位至店门口小学河段,来自惠溪河右侧的小金矿排水在河床上沉积了较厚一层粒径极细小的细沙,甚至在下游的焦化厂、金岭道等点位,沉积物也都不同程度地表现出了沙质化特性. 同土壤一样,沉积物质地和有机质含量影响着沉积物颗粒对重金属的吸附[21]. 由于细沙有机质组分低、对重金属的吸附和累积性能弱,使得中游(金矿排污口—金岭道段)沉积物重金属迁移转化能力相对上、下游明显增强,进而出现金矿排水口下沉积物重金属元素含量明显较上、下游更低的现象. 至于河道下游有机化厂和狼尾湖等采样点重金属含量极高,这一方面得益于上游及周边铜冶炼、炼焦、染料化工、钢铁冶炼、机械制造等工业长期排污影响,另一方面与该区域原本为冶金尾矿渣堆放场地有很大关系. 对铜陵市有色金属矿山尾矿库尾砂重金属元素含量的调查表明,尾砂中 Cd、Cu、As、Zn 等含量明显偏高[22]. 显然,惠溪河沉积物中重金属元素也具有这一特点.

2.2 沉积物重金属形态分布

对重金属元素总量的分析,难以全面地提供沉积物重金属毒性信息. 重金属在河流沉积环境中的分布和形态特征是研究重金属污染行为的重要内容,特别是毒害重金属在城区和矿区赋存相态和分布是关注的重点[23]. 根据沉积物中重金属总量及各形态含量,可以很容易计算得到重金属的质量分数. 总体上,惠溪河沉积物中 7 种重金属各形态质量分数情况见图2. 不难看出,残渣态是 Cr 和 As 的主导形态, 相应的质量分数分别为 70.13% 和 90.71%; Zn、Ni 和 Pb 主要以残渣态和 Fe-Mn 氧化物结合态存在; Cu 主要以有机结合态存在,质量分

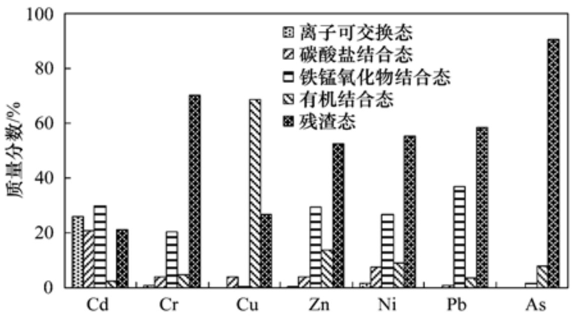


图 2 沉积物中重金属元素形态分析

Fig. 2 Chemical speciation of heavy metals in sediments

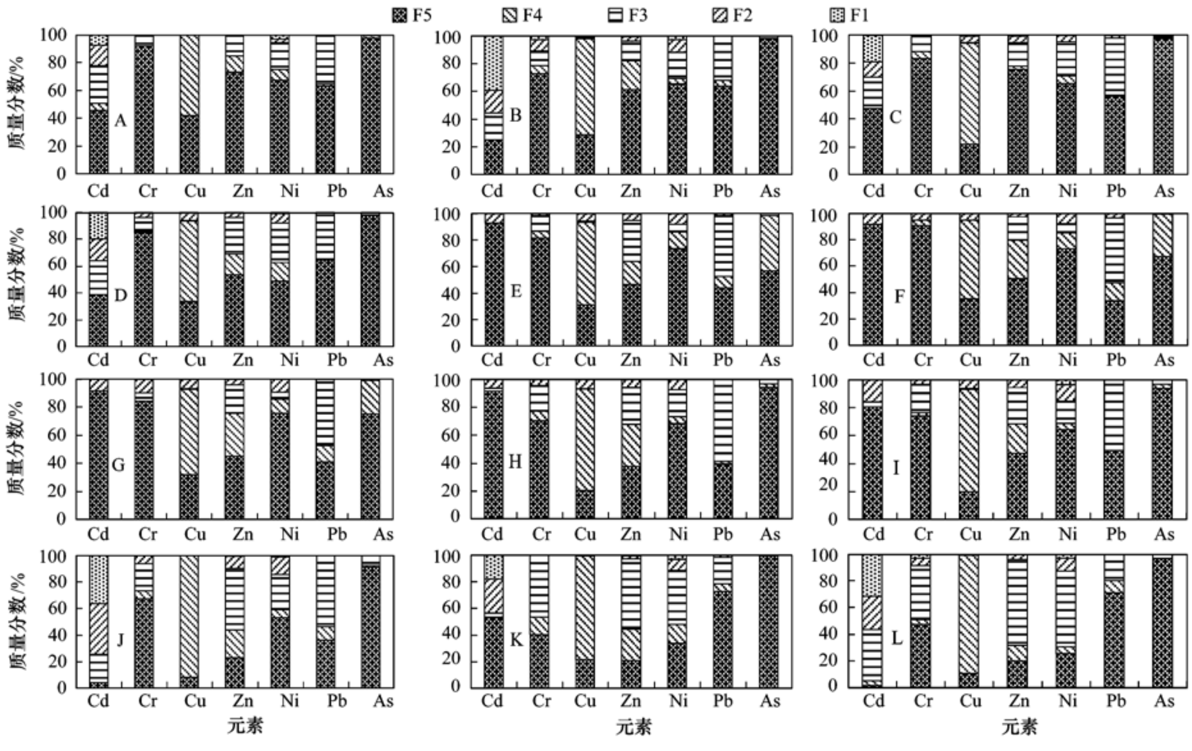
数为 68.70%；Cd 则除了有机态所占比例偏低外，其它几种形态大体接近.

具体地，每个采样点位的 7 种重金属化学形态分布情况见图 3. 不难看出，不同采样点位的各种重金属形态分布具有如下特征.

（1）上游源头：7 种重金属可交换态的质量分数都很低，最高值仅为 7.48%（Cd）；碳酸盐结合态的质量分数最高值也仅 14.61%；Fe-Mn 氧化物结合态的质量分数较高的是 Pb（35.62%）和 Cd（27.06%）；在有机物结合态中，Cu 质量分数显著最高（57.75%），其它元素都不高；残渣态的质量分数的高低排序为：As（97.79%）> Cr（92.33%）> Zn（73.30%）> Ni（67.23%）> Pb（63.12%）> Cd（45.81%）> Cu（42.15%）.

（2）大倪村：Cd 可交换态的质量分数（39.19%）显著最高，显示 Cd 具有很强的活性；碳酸盐结合态的质量分数较高的是 Cd、Ni，分别为 16.67%、8.96%；Fe-Mn 氧化物结合态的质量分数排序为：Pb（32.09%）> Cd（19.07%）> Ni（19.01%）> Zn（14.50%）> Cr（11.00%）> As（1.63%）> Cu（0.29%）；Cu 的有机结合态最高（69.56%），其次是 Zn（20.96%）；As 的主导形态为残渣态，质量分数为 97.82%，Cu 和 Cd 残渣态质量分数最低，分别为 28.63% 和 25.08%.

（3）小倪村：Cd 可交换态的质量分数（18.84%）显著最高；Pb 的 Fe-Mn 氧化物结合态的质量分数最高（41.16%），其它元素均低于 24.58%；Cu 有机结合态的质量分数达 73.00%，显著高于其它各元素；残渣态的质量分数最高的依旧是 As（97.76%）.



其中：A. 上游源头；B. 大倪村；C. 小倪村；D. 第四村民组；E. 金矿排污口；F. 田屋小庄；G. 店门口小学；H. 焦化厂；I. 金岭道；J. 有机化工厂；K. 狼尾湖（左）；L. 狼尾湖（右）. 下同

图 3　不同采样点位各种重金属形态

Fig. 3　Mass fractions of heavy metals in sediments corresponding to different sampling sites

（4）第四村民组：在重金属形态分布上，该点位与上游其它 3 个采样点具有相似的特征.

（5）金矿排污口：可交换态与碳酸盐结合态的质量分数均很低；Pb 和 Zn 的 Fe-Mn 氧化物结合态的质量分数最高，分别为 46.04% 和 31.01%，显著高于其它元素；Cu 有机结合态的质量分数为 62.53%，其次是 As（42.11%）；残渣态中质量分数最高的是 Cd（92.81%），这与上游显著不同.

（6）田屋小庄：在形态分布上，该点位具有与金矿排污采样点位相似的特征，即可交换态和碳酸盐结合态的质量分数均很低，Fe-Mn 氧化物结合态质量分数相对最高的也是 Pb 和 Zn；有机结合态也以

Cu 和 As 相对最高; 残渣态中,Cd 的质量分数最高(91.66%),其次是 Cr(90.91%).

(7)店门口小学:在形态分布上,与金矿排污口、田屋小庄采样点位极为相似.

(8)焦化厂:Ni 可交换态的质量分数最高,但仅 3.65%; 碳酸盐结合态质量分数最高的是 Cd,其次是 Ni,分别为 15.67% 和 11.49%; Fe-Mn 氧化物结合态分数相对最高的是 Pb(50.61%)和 Zn(25.73%); 有机结合态中,Cu 相对最高(达 73.80%),其次是 Zn(21.18%); 而在残渣态中,As 的质量分数最高(94.11%),Cd 居第 2 位(80.44%),Cu 最低,仅为 19.72%.

(9)金岭道:可交换态和碳酸盐结合态的质量分数均很低; Fe-Mn 氧化物结合态中,质量分数相对最高的是 Pb 和 Zn; 有机结合态中,Cu 和 Zn 质量分数相对最高,分别为 72.90% 和 30.25%,其它元素则不超过 7.0%; 在残渣态中,As 和 Cd 的质量分数分别达 94.57% 和 92.08%,而 Cu 则仅为 20.46%.

(10)有机化工厂:Cd 可交换态的质量分数达 35.98%,其它元素则基本接近于 0; 碳酸盐结合态的质量分数最高的也是 Cd, 达 38.32%; Fe-Mn 氧化物结合态中,质量分数相对最高的是 Pb 和 Zn,分别为 53.58% 和 46.78%,其它元素大体相近; 有机结合态中,Cu 的质量分数最高(92.04%),其次是 Zn(20.67%); 残渣态中, As 的质量分数最高(91.40%),Cd 最低(4.20%).

(11)狼尾湖(左):可交换态和碳酸盐结合态中质量分数最高的都是 Cd, 分别为 17.93% 和 25.29%,其次都是 Ni; Fe-Mn 氧化物结合态中,质量分数较高的是 Zn、Cr 和 Ni, 分别为 53.43%、46.43% 和 40.99%,其它元素则较低; 有机结合态的质量分数最高者为 Cu,其次是 Zn; 而以残渣态为主导的金属元素分别为 As(99.54%)、Pb(72.73%)和 Cd(53.07%)等.

(12)狼尾湖(右):可交换态和碳酸盐结合态 Cd 的质量分数均显著高于其它任何元素,分别达 31.66% 和 24.95%,由于 Cd 含量高达 122.49 $mg\cdot kg^{-1}$,因此有效态含量极为可观; Fe-Mn 氧化物结合态中,质量分数相对较高的是 Zn、Ni、Cr 和 Cd,分别为 64.01%、56.24%、40.37% 和 38.20%,Cu 仅为 0.93%; Cu 有机结合态所占比例显著高于其它元素; 残渣态所占比例最高的是 As(96.66%),其次是 Pb(71.11%),Cd 仅为 1.64%,这与有机化工厂采样点相似.

总的来说,惠溪河沉积物重金属形态分布具有较为明显的分段特征,即上游源头—第四村民组段(上游)的 4 个采样点位、金矿排污口—金岭道段(中游)的 5 个采样点及有机化工厂—狼尾湖段(下游)的 3 个采样点之间,对应重金属基本上具有近似的形态分布. 其中, Cd 残渣态在河流中游质量分数较高、下游有效态较高; As 除在金矿排污口、田屋小庄和店门口小学等点位的残渣态稍低外,在其它点位都占相当高的比例; Cr 除在狼尾湖残渣态所占比例稍低外,在其它点位都很高. Cu 的主导形态是有机态,除残渣态外,其它形态都很低. 这可能与沉积物呈中性(表 2),金属 Cu 的活动性较低,不易迁移,多以铜盐形式存在有关[24]. Pb 基本以 Fe-Mn 氧化物结合态和残渣态形态存在,这可能与富含 Pb 的矿物大多抗风化能力强、Pb 不易释放出来,少量可移动部分又容易与铁锰结合形成氧化物有一定关系[17].

3 基于 RAC 的沉积物生态风险评估

水体沉积物重金属能否可以被生物吸收利用,主要取决于该元素的有效态,即离子可交换态和碳酸盐结合态含量. 在同等影响因素条件下,重金属的有效态含量越高,生态环境危害效应就越显著,相应的环境风险也就越高. 总体上,惠溪河沉积物中重金属 Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 和 As 的有效态含量占总量的质量分数,分别为 46.48%、4.62%、4.05%、4.12%、9.17%、0.97% 和 0.03%(见图 4). 其中,Cd 的有效态含量高达 46.48%,大于阈值 31.0%,依据风险评价编码法,Cd 存在对环境构成高风险的可能性,需要引起格外关注; Cr、Cu、Zn 和 Ni 元素有效态含量处于 1% ~10% 之间,对环境的危害可能处于低风险状态,但 Ni 已处在中等风险边缘; 而 Pb 和 As 可以认为处于无风险状态. 这里,尽管 As 含量很高,但因其主要是以稳定的残渣态存在,根据 RAC 风险等级判别标准,其相应的风险程度却并不高. 因此,抛开重金属绝对含量这一因素,单纯从形态分布层面看,依照 RAC 判别准则,可以得到惠溪河沉积物中重金属的潜在环境风险排序,即 Cd > Ni > Cr > Zn > Cu > Pb > As.

除离子可交换态和碳酸盐结合态外,Fe-Mn 氧化物结合态和有机物结合态重金属也具有一定的生物潜在可利用性,它们可以在比较强的酸性介质以及适当的环境条件下释放出来,成为生物可利用态,

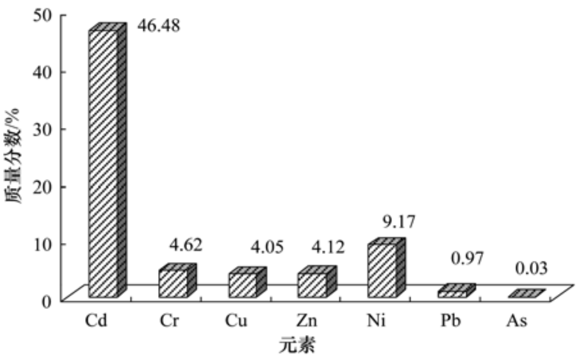


图 4　可交换态与碳酸盐结合态的质量分数

Fig. 4　Mass fraction of exchangeable and bound to carbonate of heavy metals

是生物可利用态重金属的直接提供者[25]. 惠溪河沉积物中,不仅重金属 Cu,即便 Zn、Ni 和 Pb,在大多数点位也都具有较为可观的 Fe-Mn 氧化物结合态和有机物结合态含量,从而提高了河流沉积物重金属潜在生态风险水平.

不同采样点位各种重金属可交换态与碳酸盐结合态的质量分数见图 5, 可以看出,Cd 有效态的质量分数具有显著的空间变化性,除中游河段低于 10% 外,上游各点位均高于 20% ,下游则高于 40% ,明显呈现出下游 > 上游 > 中游的空间变化态势. 从金矿排污口至金岭道河段,水体沉积物为细沙或细沙含量较高,对可交换态和碳酸盐结合态重金属的吸附、富集的能力较弱,导致可交换态和碳酸盐结合态,很容易随水流向河流下游迁徙,图 5 似乎也在一定程度上印证了这一点. 当然,惠溪河下游重金属 Cd 有效态的质量分数偏高,可能还与周边涉重金属企业的工业废水排放以及原有尾矿废渣的综合作用有关. 由于重金属 Cd 本身是一个活性较强、易释放的重金属元素[6,10,17],很容易带来较为严重的二次污染危害,并容易通过生物富集和食物链传递危害人体健康[26],因此对惠溪河沉积物中 Cd 的生态风险效应需引起格外关注.

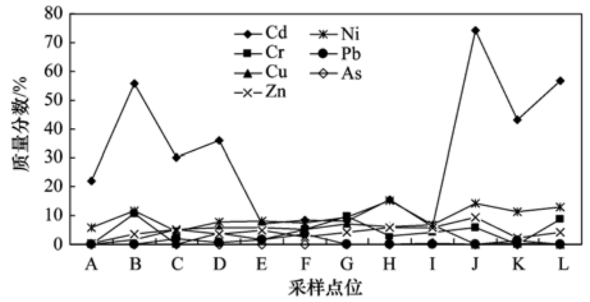


图 5　不同采样点位离子可交换态与碳酸盐结合态的质量分数

Fig. 5　Mass fraction of exchangeable and bound to carbonate of heavy metals in sampling sites

4　基于 SQG-Q 的沉积物重金属污染风险评估

由前述分析可知,RAC 在反映重金属赋存形态的生物有效性方面,具有很好的适用性. 但也应看到,RAC 仅是相对指标,本身并不足以判定某一重金属是否存在高风险,还需要与重金属元素含量或绝对浓度结合起来加以分析. 若金属元素含量很低,即便有较高的 RAC,也难以认定其具有较高的生态环境风险[14]. 为此,本研究采用加拿大利用生物效应数据库制定的淡水沉积物重金属质量基准[27],利用沉积物中重金属元素含量的数据信息,进一步开展惠溪河水体沉积物重金属污染风险评估. 表 3 列出了几种重金属的可能效应浓度(PEL)和临界效应浓度(threshold effect level, TEL)基准值.

表 3　PEL/TEL 重金属基准值/$mg\cdot kg^{-1}$

Table 3　PEL/TEL guideline values for heavy metals/$mg\cdot kg^{-1}$

项目	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	Pb	As
PEL	3.50	90.00	197.00	315.00	36.00	91.00	17.00
TEL	0.60	37.00	36.00	123.00	18.00	35.00	5.90

本研究中,选取 PEL 基准值来计算 SQG-Q 系数,则由式(2)可以计算得到不同采样点位重金属元素 Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 和 As 的 PEL-Q 值,见表4. 再由式(1),进一步计算得到各采样点位的 SQG-Q 系数(表 4). 显然,SQG-Q 最高值出现在第四村民组,其次是小倪村,且所有采样点的 SQG-Q 值均超过了 1.0,表明惠溪河沉积物已受到严重的重金属污染,并呈现非常高的潜在生物毒性效应,尤其是上游河段.

将每种重金属总量(表 2)与沉积物重金属质量基准(表 3)相比较,不难发现,所有采样点位的 Cu、Ni 和 As 含量均超过 PEL,绝大多数点位 Pb 含量超过 PEL,半数采样点 Cd、Cr 和 Zn 含量超过 PEL,更是远高于相应的 TEL 值. 总体上,Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 和 As 平均含量分别为 PEL 值的 4.23、1.14、20.75、6.04、2.33、4.58 和41.71 倍. 由此,可以判定,惠溪河沉积物中 7 种重金属的潜在生物毒性很大,不利生物效应可能频繁发生. 因此,加强

表 4 不同采样点位的 PEL-Q 及 SQG-Q 值

Table 4 PEL-Q and SQG-Q values for each sampling site

项目	PEL-Q 值							SQG-Q 值
	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	Pb	As	
上游源头	3.76	0.63	3.00	3.69	1.96	5.89	29.12	6.86
大倪村	3.66	1.23	11.34	10.25	2.70	7.76	66.39	14.76
小倪村	6.00	1.33	23.97	15.19	4.63	17.51	97.46	23.73
第四村民组	5.86	1.52	60.98	14.67	6.87	15.17	85.97	27.29
金矿排污口	1.00	0.70	1.40	0.43	1.88	1.64	16.60	3.38
田屋小庄	1.07	0.60	2.03	0.75	2.22	4.61	74.57	12.26
店门口小学	0.93	0.72	2.04	0.66	1.73	1.74	23.51	4.48
焦化厂	0.95	1.10	1.66	0.65	1.48	0.71	7.39	1.99
金岭道	0.70	1.18	1.50	0.65	1.22	0.78	6.78	1.83
有机化工厂	1.39	1.22	6.70	2.32	1.56	2.67	7.20	3.29
狼尾湖(左)	0.69	1.42	11.92	3.35	2.86	3.95	42.17	9.48
狼尾湖(右)	35.00	2.04	10.21	9.73	4.20	5.30	43.35	15.69
平均值	4.23	1.14	20.75	6.04	2.33	4.58	41.71	10.42

惠溪河沉积物重金属污染防治十分必要和迫切.

5 讨论

不难看出,针对惠溪河沉积物重金属污染风险,RAC 与 SQG-Q 评价结论似乎存在很大的出入. 具体地说,RAC 评定的重金属污染风险程度排序为:Cd > Ni > Cr > Zn > Cu > Pb > As,而 SQG-Q 给出的潜在生物毒性排序为:As > Cu > Pb > Zn > Cd > Ni > Cr,两者差异悬殊. 究其原因,笔者以为可能与 2 种评价方法分析问题的角度和依据的判别原则不同有关. 其中,RAC 强调的是赋存形态及其在总量中所占比例,这是基于赋存形态对重金属生物有效性、毒性影响的重要性,而没有考虑该金属元素的总量;SQG-Q 强调的是金属元素含量与可能效应浓度基准值的数值大小比较,从绝对含量层面表征重金属的潜在生物毒性. 显然,SQG-Q 并不考虑重金属的形态分布. 正因如此,才出现 RAC 与 SQG-Q 评价结论不一致的现象. 当然,若含量高的金属元素相应的有效态含量也高,则 RAC 与 SQG-Q 评价结论可能趋于一致,但这并不具有一般性. 一般地,在金属采矿区,水体沉积物重金属元素含量往往很高,但由于重金属的很大一部分是以残渣态存在于晶格矿物中,致使有效态含量并不很高,这与一般城市或非矿区水体有所不同[5,6,17]. 重金属元素在环境中呈现的形态分布与环境介质的 pH 值、氧化还原电位、有机质含量、沉积物颗粒组成等因素有关[28]. 当环境条件发生改变时,重金属就可能发生形态上的转化,各形态的质量分数也可能随之发生改变. 正是由于沉积物中重金属的环境行为、生物有效性及毒性不仅与重金属的总量有关,与重金属的地球化学形态也密切相关[6,10,28~30],因此在进行沉积物中重金属污染风险评估时,兼顾金属元素含量与形态分布影响极为必要. 然而,面对类似本研究的迥异评价结果,如何进行综合集成和归纳评判结果,仍是一个值得探讨的问题.

惠溪河是一条极为特殊的山地城市小河流,重金属污染来源包括了金属采矿排水、化工和冶金企业废水、生活污水以及历史遗留尾矿废渣等,明显较一般的金属矿山溪流或常规的城市小河流水系更为复杂. 由于惠溪河水近乎直接排入长江,这又使得对该河沉积物重金属污染的研究更为重要. 实地调查发现,惠溪河水体基本处于鱼虾绝迹状态. 根据对金矿排污口—店门口小学段周边居民的走访、调查,该河段时常发生禽畜等因误饮河水而导致死亡的事件,表明惠溪河重金属生态毒性相当高. 由图 3,该河段沉积物中 As 的有机结合态明显较上、下游河段高,说明 As 在局部河段有可能存在较高的生态风险水平.

6 结论

(1) 在惠溪河沉积物中,重金属 Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 和 As 含量基本都远超过铜陵市土壤背景值,特别是在上游和下游河段,表明该河沉积物已遭受较为严重的重金属污染.

(2) 从形态分布上看,Cr 和 As 主要以残渣态存在,质量分数分别为 70.13% 和 90.71%; Zn、Ni 和 Pb 主要以残渣态和 Fe-Mn 氧化物结合态存在; Cu 主要以有机结合态存在,质量分数为 68.7%; Cd 则除有机态偏低外,其它几种形态大体接近. 而且,不同采样点位重金属形态分布具有较为明显的差异性.

(3)由风险评价编码法,Cd 已对环境构成高风险,而且在河流不同河段 Cd 有效态含量变化显著; Cr、Cu、Zn 和 Ni 的环境危害处于低风险; 而 Pb 和 As 则处于无风险状态. 总体上,惠溪河沉积物重金属污染风险程度排序为:Cd > Ni > Cr > Zn > Cu > Pb > As.

(4)惠溪河 SQG-Q 平均值为 10.42,且所有采样点位的 SQG-Q 值均超过 1.0,表明该河流具有非常高的潜在生物毒性效应; 重金属 Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 和 As 的 PEL-Q 值分别为 5.08、1.14、11.40、5.20、2.78、5.64 和41.71,表明7 种重金属的潜在生物毒性都很大,不利生物效应可能频繁发生.

参考文献:

[1] Tessier A, Campbell P B C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.

[2] Caeiro S, Costa M H, Ramos T B, *et al*. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: an index analysis approach[J]. Ecological Indicators, 2005, **5**(2): 151-169.

[3] 范文宏, 张博, 陈静生, 等. 锦州湾沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(6): 1000-1005.

[4] Kwon Y T, Lee C W. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation[J]. Microchemical Journal, 2001, **70**(3): 255-264.

[5] 高彦鑫, 冯金国, 唐磊, 等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. 环境科学, 2012, **33**(5): 1707-1717.

[6] 王鸣宇, 张雷, 秦延文, 等. 湘江表层沉积物重金属的赋存形态及其环境影响因子分析[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(11): 2447-2458.

[7] Sundaray S K, Nayak B B, Lin S, *et al*. Geochemical speciation and risk assessment heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(2-3): 1837-1846.

[8] Liu H L, Li L Q, Yin C Q, *et al*. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(4): 390-397.

[9] Fairey R, Long E R, Roberts C A, *et al*. An evaluation of methods for calculation mean sediment quality guideline quotients as indicators of contamination and acute toxicity to amphipods by chemical mixtures[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, **20**(10): 2276-2286.

[10] 王图锦, 胡学斌, 吉芳英, 等. 三峡库区淹没区土壤重金属形态分布及其对水质影响[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(2): 158-164.

[11] 赵建亮, 应光国, 魏东斌, 等. 水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价方法体系研究进展[J]. 生态毒理学报, 2011, **6**(6): 577-588.

[12] Ghrefat H, Yusuf N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan[J]. Chemosphere, 2006, **65**(11): 2114-2121.

[13] Huang H J, Yuan X Z, Zeng G M, *et al*. Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards in liquefaction residues of sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(22): 10346-10351.

[14] Liu J L, Li Y L, Zhang B, *et al*. Ecological risk of heavy metals in sediments of the Luan River source water[J]. Ecotoxicology, 2009, **18**(6): 748-758.

[15] Liu J, Zhang X H, Tran H, *et al*. Heavy metal contamination and risk assessment in water, paddy soil, and rice around an electroplating plant[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, **18**(9): 1623-1632.

[16] Yu G B, Liu Y, Yu S, *et al*. Inconsistency and comprehensiveness of risk assessments for heavy metals in urban surface sediments[J]. Chemosphere, 2011, **85**(6): 1080-1087.

[17] 董丽华, 李亚男, 常素云, 等. 沉积物中重金属的形态分析及风险评价[J]. 天津大学学报, 2009, **42**(12): 1112-1117.

[18] Long E R, Field L J, MacDonald D D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, **17**(4): 714-727.

[19] MacDonald D D, Ingersoll C G, Berger T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, **39**(1): 20-31.

[20] 安徽省地质调查院. 安徽省江淮流域生态地球化学调查[R]. 2011.

[21] 张弛, 王树功, 朱远辉, 等. 红树林湿地沉积物中 AVS-SEM 与重金属分布特征——以珠江口淇澳岛为例[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(4): 805-815.

[22] 周元祥. 安徽铜陵典型尾矿库地球化学和环境地球化学效应[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009. 67-105.

[23] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, **24**(12): 1499-1502.

[24] 樊建强, 吴金凤, 吴晓峰, 等. 地球化学异常评价中的几个问题[J]. 矿产与地质, 2005, **19**(3): 306-309.

[25] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, **16**(5): 1551-1556.

[26] 滕葳, 柳琪, 李倩, 等. 重金属污染对农产品的危害与风险评估[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010. 8-10.

[27] 乔胜英, 蒋敬业, 向武, 等. 武汉地区湖泊沉积物重金属的分布及潜在生态效应评价[J]. 长江流域资源与环境, 2005, **14**(3): 353-357.

[28] Takáč P, Szabová T, Kozáková L, *et al*. Heavy metals and their bioavailability from soils in the long-term polluted central Spiš region of SR[J]. Plant, Soil and Environment, 2009, **55**(4): 167-172.

[29] Lin J G, Chen S Y, Su C R. Assessment of sediment toxicity by metal speciation in different particle-size fractions of river sediment[J]. Water Science and Technology, 2003, **47**(7-8): 233-241.

[30] 朱程, 马陶武, 周科, 等. 湘西河流表层沉积物重金属污染特征及其潜在生态毒性风险[J]. 生态学报, 2010, **30**(15): 3982-3993.

HUANJING KEXUE Vol. 34 No. 3
Environmental Science (monthly) Mar. 15, 2013

CONTENTS

环境科学

(HUANJING KEXUE)

(月刊　1976年8月创刊)

2013年3月15日　34卷　第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly　Started in 1976)

Vol. 34　No. 3　Mar. 15, 2013

主　管	中国科学院
主　办	中国科学院生态环境研究中心
协　办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院
主　编	欧阳自远
编　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路18号,邮政编码:100085) 电话:010-62941102,010-62849343 传真:010-62849343 E-mail:hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出　版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717
印刷装订	北京北林印刷厂
发　行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail:journal@mail.sciencep.com
订购处	全国各地邮电局
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)

Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail:hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing　100717, China
Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail:journal@mail.sciencep.com
Domestic		All Local Post Offices in China
Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN　0250-3301 / CN　11-1895/X　　国内邮发代号：2-821

国内定价：90.00元　　国外发行代号：M 205

国内外公开发行