

文章编号:1000-5471(2014)3-0071-06

阿哈水库沉积物重金属形态分布及生态风险评价^①

徐中义^{1,4}, 陈敬安², 张 阳³, 梁隆超¹, 陈 卓¹

1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001;

2. 中国科学院 地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

3. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 4. 贵阳市乌当区生态文明建设局 乌当区环境监测站, 贵阳 550018

摘要: 采用 SWB-1 型柱状采泥器采集阿哈水库沉积物柱状剖面样, 利用 BCR 连续提取法研究沉积物样品中 Cu, Zn, Cd, Pb 的赋存形态分布特征, 并采用基于重金属形态学研究的次生相与原生相比值法(RSP)对沉积物中 4 种重金属的潜在生态风险进行了初步评价。结果表明: Zn, Pb, Cu, Cd 4 种元素的总量分别为: 294.74, 43.64, 38.68, 1.91 mg/kg, 其中 Cu 主要以残渣态存在; Zn, Cd 主要以弱酸溶态、可还原态和残渣态存在; Pb 主要以可还原态和残渣态存在。从 RSP 污染指数分析, 阿哈水库沉积物中 4 种重金属的潜在生态风险从大到小依次为 Cd, Zn, Pb, Cu。

关键词: 阿哈水库; 沉积物; 重金属; 赋存形态; 潜在生态风险评价

中图分类号: X524

文献标志码: A

重金属污染物进入水体后, 多数会沉降于沉积物中, 当水体环境变化时, 沉积物反复扬起, 从而造成水体的二次污染^[1]。对重金属总量的分析虽然可以提供底泥中重金属可能富集的信息, 但不能表明该元素在沉积物中对水体的生态危害情况^[2]。因此, 在研究沉积物中重金属总量的同时, 研究其赋存形态就显得尤为必要。对沉积物中重金属赋存形态的研究方法最早是 1979 年 TESSIER 等人提出的五步连续提取法^[3]。1993 年, 欧共体标准物质局(European Communities Bureau of Reference)提出了相对简化的三步形态分类法(BCR)^[4], 即将沉积物中的重金属分为 F1 弱酸溶态(水溶态、可交换态及碳酸盐结合态)、F2 可还原态(Fe-Mn 氧化物结合态)、F3 可氧化态(有机物及硫化物结合态)和 F4 残渣态, BCR 法已被证明是可以在不同地区获得可比数据的成熟方法^[5]。

阿哈水库是贵阳市近郊的人工湖及饮用水源之一, 于 1960 年竣工蓄水, 水域面积 4.5 km², 平均水深 19 m。水库上游主要补给水源为游鱼河, 流经贵阳市花溪区久安乡和麦坪乡, 为林东矿务局的煤矿密集区, 最多时大小煤矿约有 300 多个。煤窑开采排放的矿坑废水和雨水冲刷煤矸石形成的淋溶液携带大量溶解金属离子流入水库, 导致重金属在水库沉积物中蓄积, 对阿哈水库水质产生了重要影响^[6]。本文采用 BCR 连续提取法, 研究阿哈水库沉积物中 Cu, Zn, Cd, Pb 4 种重金属的含量及形态的垂直分布特征, 并利用基于形态学研究的次生相与原生相比值法(RSP)进行潜在生态风险评价, 以揭示水体不同年代重金属的污染情况, 为重金属污染状况和潜在风险提供科学数据。

① 收稿日期: 2013-05-10

基金项目: 贵州省科技支撑计划项目(黔科合 SY 字[2011]3079); 贵阳市科学技术计划项目([2010]筑科农合同字第 5-2 号)。

作者简介: 徐中义(1988-), 女, 贵州习水人, 硕士研究生, 主要从事环境分析化学方面的研究。

通信作者: 陈 卓, 教授, 硕士生导师。

1 材料与方法

1.1 样品采集、处理

根据阿哈水库的地理特征、水流方向及污染源情况,在阿哈水库库心和入库口选取采样点 1,2(图 1),于 2012 年 10 月采用 SWB-1 型柱状采泥器采集沉积物柱芯样品.选取柱状样界面水澄清及垂直剖面分层清晰完整的底泥柱为分析对象,柱长 20 cm.虹吸法吸出界面水,柱芯样品用分样装置按 2 cm 间距精细分截,装入聚四氟乙烯袋中运回实验室,于冰箱中 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻 24 h 后,用真空冷冻干燥仪(FD-1A-50 型, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$)干燥 1 周,混合均匀,玛瑙研钵研磨过 100 目尼龙筛,放在干燥器中保存备用.

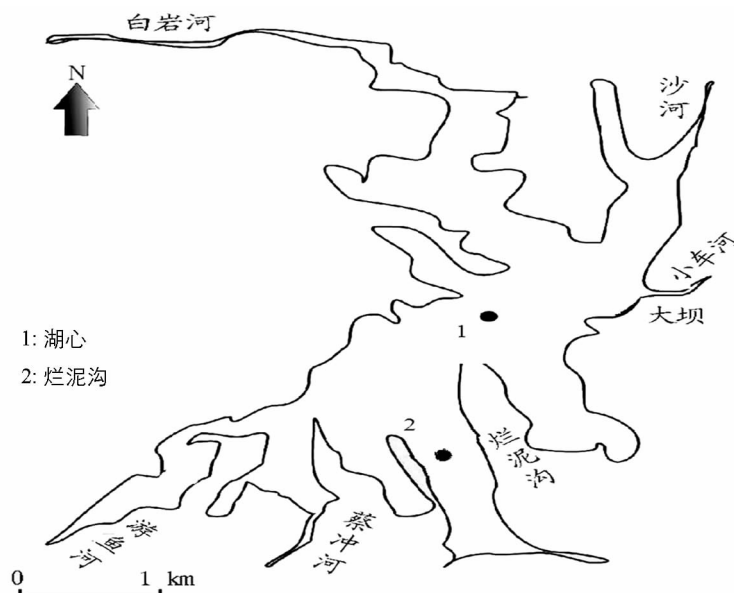


图 1 阿哈水库采样点分布图

1.2 样品测定

重金属含量分析前处理采用 $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ 混酸消解法^[7],重金属赋存形态分析采用改进的 BCR 三步连续提取法^[8].采用美国 ELANDRC-e 型高分辨电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对 Cu,Zn,Cd,Pb 的含量进行测定.所用试剂均为优级纯,实验用水为 18.2 Mili-Q 超纯水,玻璃及聚乙烯器皿均以 2 mol/L 的 HNO_3 充分浸泡 24 h 以上.采用国家沉积物标准品(GBW07317-(GSD-13))、平行样和空白样进行质量控制,测定的标准物质含量与实际值相对标准偏差均小于 5%,平行样品之间相对标准偏差均小于 3%,空白样的含量低于 0.01 ppb,符合质控要求.

1.3 重金属的潜在生态风险评价

采用基于形态学研究的次生相与原生相比值法(RSP)对阿哈水库沉积物中重金属的潜在生态风险进行评价^[9].

2 结果与讨论

2.1 沉积物剖面重金属含量的垂直分布特征

重金属总量平均值从大到小顺序为: Zn,Pb,Cu,Cd,沉积物柱中重金属含量的剖面分布趋势基本相似(图 2).从底层向上重金属含量逐渐增加,在中层出现峰值,到表层重金属含量又逐渐降低,这表明阿哈水库曾受过历史性重金属污染,其后采取了防治措施使其污染水平有所降低.

采样点 1 是库心,其沉积物中重金属的含量可基本反映水库重金属污染情况,Cu,Zn,Cd,Pb 的含量在 12~14 cm 处达到峰值,分别为: 141.29,550.52,293.77,12 mg/kg.采样点 2 位于入库口,更易受到流域

废水侵蚀作用的影响, Cu, Cd, Pb 的含量峰值也是在中层出现, 分别为: 40.53, 3.59, 53.22 mg/kg. 但 Zn 元素的含量随着深度的变化呈现锯齿多峰状, 最大峰值出现在 8~10 cm, 达到 564.11 mg/kg, 这是由于采样点 2 的水域曾多次开展养殖业, 施加含 Zn 养殖饲料流失的影响所致. 采样点 1, 2 表层沉积物重金属的含量基本保持同一水平, 表明沉积物重金属污染水平近年来基本没有增加, 因为 1985 年时有关部门发现阿哈水库的铁、锰浓度严重超标, 在入库河流的上中下游分别建立了数级石灰投放站和拦河矮坝, 大大提升了水体和沉积物的 pH 值, 同时减缓了入库水流, 使得很多重金属形成氧化物或氢氧化物, 并在入库前发生了沉降.

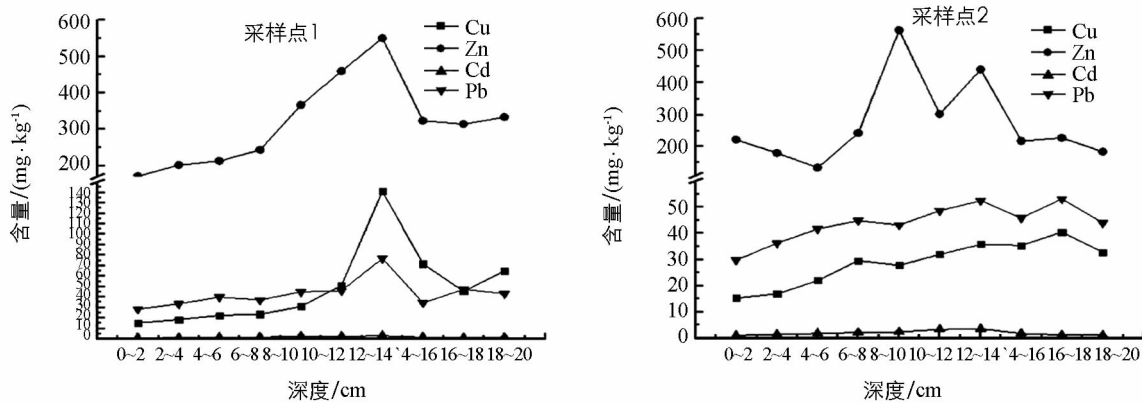


图 2 阿哈水库沉积物中 Cu, Zn, Cd, Pb 含量与深度的关系

此外, 根据阿哈水库表观沉积速率($0.1449 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$)^[10] 可对沉积深度进行年龄估算, 沉积物深度 20 cm 基本对应围湖建库的 1960 年, 深度 12 cm 约为水库扩容的 1982 年. 1982 年后水库扩容, 水位大量抬升, 入库河流周围的部分煤窑被淹, 堆放的煤渣浸泡在湖水中, 造成煤渣浸出液和周边矿坑废水大量涌入水库, 造成重金属的含量在沉积物中层出现峰值, 而重金属含量的变化趋势也正好与沉积物的沉积深度年龄相吻合.

对沉积物是否受到重金属污染的评价标准关键在于了解其背景含量. 本文以贵阳市土壤背景值^[11] 和中国湖泊底泥重金属含量平均值^[12] 为评价标准, 将阿哈水库沉积物中各重金属的平均含量与这两个标准比较(表 1). 从表 1 可看出, Cu, Pb 的平均含量均小于中国湖泊底泥重金属含量平均值和贵阳市土壤背景值, 而 Zn, Cd 的平均含量则高于这两个标准. 可见, 尽管目前已停止排污, 大量淤积在河道中的沉积物依然是 Zn 和 Cd 污染的主要来源.

表 1 阿哈水库沉积物中各重金属元素的平均含量

mg/kg

数据来源	Cu	Zn	Cd	Pb
阿哈水库沉积物重金属含量平均值	38.68	294.74	1.91	43.64
贵阳市土壤背景值	32.60	114.00	0.12	24.70
中国湖泊底泥重金属含量平均值	48.00	160.64	0.94	38.03

2.2 沉积物中重金属的形态分布

采用改进 BCR 三步连续提取法区分沉积物中重金属 4 种形态, 以不同元素在各自形态中的平均含量计算百分比, 阿哈水库采样点 1, 2 沉积物中 Cu, Zn, Cd, Pb 重金属每种形态占总量的比例见图 3. 两个采样点 4 种重金属元素各形态的含量分布情况相似, 其中, Cu, Zn, Pb 主要以 F4 残渣态存在, Cd 主要以 F2 可还原态存在. 不同的重金属在相态中分布的差异体现了其地球化学特征, 前 3 种能被生物所利用的相态被划为次生相态, 而 F4 残渣态作为重金属存在于矿物晶格中的化学形态, 一般认为不具有生物可利用性, 对环境无影响而被列为原生相态^[9].

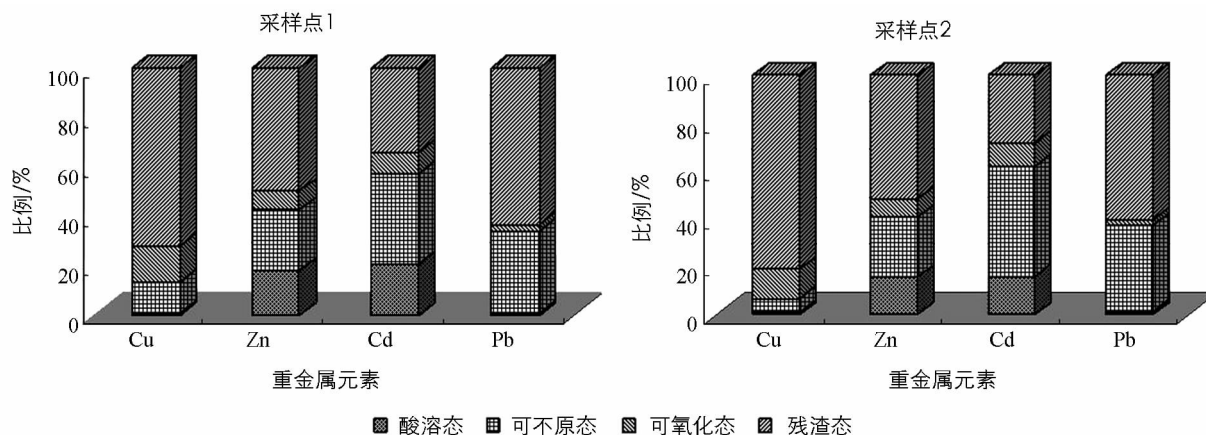


图 3 阿哈水库沉积物中重金属元素各形态所占比例平均值

两个采样点 Cu 的原生相态 F4 残渣态平均值占了总量的 76.61%，次生相态所占比例都很低，主要以 F3 可氧化态(14.09%)存在. F3 态的重金属与沉积物中的烷烃和腐植酸等有机质形成络合物或螯合物，以及与硫化物共沉淀，在氧化条件下，这部分元素可形成迁移能力更高的价态进入水体. Cu 在次生相态中主要与有机质及硫化物结合，但其 F4 态占了绝大多数，说明 Cu 在阿哈水库沉积物中的稳定性好，对环境的影响较小.

Zn 的次生相态中主要以 F1 弱酸溶态和 F2 可还原态存在，两个采样点的平均值分别占总量的 16.77% 和 24.81%. F1 态包含能被生物直接利用的水溶态重金属离子；位于沉积物粘土矿物等活性成分交换位置，能被阳离子交换下来易被生物利用的元素；被碳酸盐表面吸附或以共存形式存在，在 pH 变化的情况下可被生物利用的重金属元素. F2 态包括沉积物中铁锰氧化物吸附以及被其包裹的部分重金属，这部分氧化物表现的专属吸附作用比较强，但转为还原环境后，在不稳定状态下易被释放或在硫的作用下进入 F3 可氧化态. 因此，阿哈水库沉积物中 Zn 的生物可利用性较高.

Cd 的次生相态分别从大到小为 F2(41.40%), F1(18.18%), F3(9.39%)，次生相态平均值之和占总量的 68.97%，说明极其需要关注 Cd 对环境造成的直接和间接危害.

Pb 的 F1 弱酸溶态含量很少，主要以 F2 可还原态存在，占总量的 34.61%，在 pH 值 Eh 改变的情况下，F2 态容易转化为 F1 态直接对环境造成影响，说明 Pb 的直接危害小而潜在危害大.

2.3 沉积物重金属潜在生态风险评价

金属的生物毒性和生态效应与其赋存形态密切相关，因此在进行潜在生态风险评价时，需考虑金属形态分布对其的影响. 根据水体沉积物各地球化学相自身的起源和其中重金属的来源，陈静生^[9]提出，用存在于各次生相中金属的总百分含量与存在于原生相中金属的百分含量的比值来反映和评价颗粒物中重金属的来源和污染水平. 利用基于形态学研究的次生相与原生相比值法(RSP)对阿哈水库沉积物中重金属进行潜在生态风险评价，评价结果见表 2.

由表 2 可知，两个采样点 Cu 和 Pb 的平均 RSP 污染指数均小于 1，从平均污染指数上分析为无污染，而沉积物剖面中 Cu 和 Pb 轻度污染的样品个数分别为 1 和 12 个，因此阿哈水库沉积物 Cu 的污染程度最小，这也与 Cu 的优势结合态为残渣态相吻合. Zn 的平均 RSP 污染指数介于 1~2 之间，但中度污染和严重污染的样品个数分别为 4 和 1 个，其余样品均属于无污染或轻度污染，占样品总量的 75%，表明阿哈水库沉积物已受到 Zn 的轻度污染. Cd 的 RSP 污染指数较高，平均值范围为 2.49~4.47，且中度污染和严重污染的样品个数分别为 6 和 8 个，占样品总量的 70%，其余样品基本属于轻度污染，表明阿哈水库沉积物已经受到 Cd 的污染，污染程度为接近重度污染. 从 RSP 污染指数分析，4 种重金属潜在的危害从大到小依次为：Cd, Zn, Pb, Cu，沉积物中 Cd 具有较高的二次释放潜力.

表2 阿哈水库各采样点沉积物中次生相与原生相的比值

mg/kg

深度 /cm	采样点 1				深度 /cm	采样点 2			
	Cu	Zn	Cd	Pb		Cu	Zn	Cd	Pb
0~2	0.22	0.28	0.51	0.02	0~2	0.12	0.2	0.37	0.02
2~4	0.19	0.31	0.47	0.02	2~4	0.16	0.22	0.47	0.02
4~6	0.02	4.06	2.79	0.03	4~6	0.28	0.75	2.71	0.08
6~8	0.23	0.66	1.93	0.07	6~8	0.34	1.19	5.39	1.32
8~10	0.63	2.52	5.43	0.34	8~10	0.29	1.50	6.72	1.23
10~12	0.34	2.01	3.88	1.46	10~12	0.26	2.67	8.26	1.01
12~14	0.67	1.06	1.65	1.14	12~14	0.18	2.63	9.51	1.28
14~16	1.02	1.84	2.63	1.02	14~16	0.23	1.19	4.99	1.25
16~18	0.49	1.38	2.82	1.81	16~18	0.24	0.69	3.29	1.20
18~20	0.60	1.00	2.82	1.26	18~20	0.24	0.93	3.00	1.17
平均值	0.44	1.51	2.49	0.72	平均值	0.23	1.20	4.47	0.86
污染程度	无	轻度	中度	无	污染程度	无	轻度	重度	无

3 结 论

阿哈水库沉积物剖面中重金属平均值含量由大到小的顺序为: Zn, Pb, Cu, Cd, 其中 Zn, Cd 的平均含量超出背景值, 表现出显著的累积效应; 对沉积物中重金属赋存形态分析表明, Cu, Zn, Cd, Pb 的优势结合态主要为残渣态和可还原态, 其中 Cd 的次生相态比例接近 70%, 主要与粘土矿物或土壤胶体强烈吸附; 从 RSP 污染指数分析, 沉积物中 4 种重金属的潜在危害从大到小依次为: Cd, Zn, Pb, Cu, 因此, Cd 具有很高的环境迁移活性, 可能对水环境造成较高的生态风险。

参考文献:

- [1] 钱晓莉, 冯新斌, 闭向阳, 等. 贵州草海沉积物汞的含量和分布特征初步研究 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2009, 31(1): 32-36.
- [2] 张一修, 王 济, 张 浩. 贵阳城区土壤重金属的空间分布特征及污染评价 [J]. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 2011, 29(4): 20-25.
- [3] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential Extraction Procedure for the Specification of Particulate Trace Metals [J]. Anal Chem, 1979, 51(7): 844-851.
- [4] MAIER E A, GRIEPINK B. The BCR (Measurements and Testing) Programme—Quality of Measurements: a European Goal [J]. Fresenius J Anal Chem, 1994, 348 (1): 6-8.
- [5] DANG C T, JEFREY O P. Metal Speciation in Coastal Marine Sediments from Singapore Using a Modified BCR-Sequential Extraction Procedure [J]. Appl Geochem, 2006, 21: 1335-1346.
- [6] 白薇扬, 冯新斌, 何天容, 等. 阿哈水库沉积物总汞及甲基汞分布特征 [J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 976-980.
- [7] 樊 燕, 武 伟, 刘洪斌. 土壤重金属与土壤理化性质的空间变异及研究 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2007, 32(4): 58-63.
- [8] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure Prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials [J]. J Environ Monit, 1999, 1 (1): 57-61.
- [9] 陈静生, 董 林, 邓宝山, 等. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究——以鄱阳湖为例 [J]. 环境科学学报, 1987, 7(2): 140-149.

- [10] 汪福顺. 季节性缺氧湖泊微量金属元素的界面地球化学行为 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2003.
- [11] 武永锋, 刘丛强, 涂成龙. 贵阳城市土壤重金属元素形态分析 [J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 177-180.
- [12] 滑丽萍, 华 璐, 高 娟, 等. 中国湖泊底泥的重金属污染评价研究 [J]. 土壤, 2006, 38(4): 366-373.

On Speciation Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Aha Reservoir

XU Zhong-yi^{1,4}, CHEN Jin-an², ZHANG Yang³,
LIANG Long-chao¹, CHEN Zhuo¹

1. School of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;
2. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
3. Guizhou University college of resource and environmental engineering, Guiyang 550025, China;
4. Environmental Monitoring Station of Wudang District, Wudang District Ecological Civilization Construction Bureau, Guizhou Guiyang 550018, China

Abstract: By means of SWB-1 type columnar by the sediment columnar section, Aha Reservoir sediment samples have been collected. The speciation of heavy metals such as Cu, Zn, Cd and Pb in sediments has been studied by sequential extraction procedures, and the potential ecological risk of these heavy metals assessed on the basis of the rations secondary phase and primary phase (RSP). The results show that the average extracted contents of the four elements are found to be Zn: 294.74 mg/kg, Pb: 43.64 mg/kg, Cu: 38.68 mg/kg, Cd: 1.91mg/kg. Among which, Cu existed as residue lattice combining form; Zn and Cd existed as acid-soluble form, reducible form and residue lattice combining form; Pb existed as reducible form and residue lattice combining form. Base on the RSP, the potential ecological risk of heavy metals was in the descending order of Cd, Zn, Pb and Cu.

Key words: Aha Reservoir; sediment; heavy metal; speciation; potential ecological risk assessment

责任编辑 潘春燕