

珠江长州断面底泥重金属污染潜在生态危害评价

吕文英¹, 周树杰², 黄强南¹

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州市环境监测中心站, 广东 广州 510030)

摘要 测定了珠江广州河段长州断面底泥中重金属镉、铬、铜、铅的质量比, 采用 Tessier 形态分类法对它们在底泥中的存在形态进行了提取和测定。监测分析表明, 该断面底泥中镉、铬、铜、铅质量浓度均高于全国湖泊底泥中的平均值。该断面底泥中镉、铬、铜、铅质量比分别为广东土壤背景值的 49.50 倍、3.62 倍、14.24 倍、5.51 倍, 底泥成为这些重金属的富集地。镉以可交换态为主, 占总量的比例为 47.47%; 铬和铅以残渣态为主, 占总量的比例分别为 42.35% 和 47.28%; 铜主要以有机态及硫化物结合态为主, 占 49.06%; 残渣态较低, 占 18.26%。采用潜在生态危害指数法对该断面底泥中的镉、铬、铜、铅进行了潜在生态危害评价, 结果表明, 镉潜在生态危害强, 铬、铜、铅的潜在生态危害轻微。

关键词 珠江长州断面; 底泥; 重金属; 生态危害

中图分类号: X82 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2009)03-0022-03

Assessment of potential ecological risk from heavy metals in sediment in the Changzhou section of the Pearl River

LÜ Weng-ying¹, ZHOU Shu-jie², HUANG Qiang-nan¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510030, China)

Abstract the mass ratios of heavy metals such as Cd, Cr, Cu and Pb in sediment in the Changzhou section of the Guangzhou segment of the Pearl River were measured, and the existing forms of heavy metals were determined by Tessier sequential chemical extraction procedures. The results show that the contents of heavy metals such as Cd, Cr, Cu and Pb in sediment in the Changzhou section are higher than the average values in lake deposits throughout the country. The contents of Cd, Cr, Cu and Pb in sediment are 49.50 times, 3.62 times, 14.24 times and 5.51 times higher than the background value of soil in Guangdong Province, respectively. The bed deposit becomes the place for enrichment of heavy metals. Cd exists mainly in the exchangeable form, which is about 47.47% of the total amount. Cr and Pb exist mainly in residual form, which is about 42.35% and 47.28% of the total amount, respectively. Cu exists mainly in organic and sulphide form, which is about 49.06% of the total amount and 18.26% in the residual form. The ecological risks of these four heavy metals were assessed with Hakanson's potential ecological harmfulness index. The results indicate that the ecological harmfulness of Cd is high, and that of Cr, Cu and Pb are lower.

Key words Changzhou section of Pearl River; sediment; heavy metal; ecological risk

水、底泥和生物组成了完整的水环境体系, 通过底泥监测, 可以了解水环境污染现状, 追溯水环境污染历史。国内外许多学者对不同河流的底泥进行了大量研究。研究表明, 重金属广泛存在于河流底泥

中^[1-4], 但由于重金属在环境中的存在形态不同, 对环境的影响也不相同, 其对环境的影响很大程度上决定于存在形态; 同时, 在环境条件改变时, 沉积在底泥中不同形态的重金属复溶到河水中的量也不相

同 因此 在研究底泥中重金属总量的同时 研究其存在形态显得尤为必要。

加拿大学者 Tessier 等^[5]于 1979 年首先提出了多级连续提取形态分类法。它是目前公认的鉴定土壤与沉积物中痕量重金属形态的经典方法,即将底泥中的重金属分为金属可交换态(可交换态)、碳酸盐结合态(碳酸盐态)、铁/锰氧化物结合态(铁/锰态)、有机质及硫化物结合态(有机态)、残渣晶格结合态(残渣态),简称 5 态。

本文测定了珠江广州段长州断面底泥中重金属镉、铬、铜、铅的含量,采用 Tessier 法对其 5 态进行提取和测定,并采用瑞典学者 Hakanson^[6]提出的潜在生态危害指数法进行了生态危害评价,为研究镉、铬、铜、铅在珠江广州段的环境影响提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

底泥样品是 2006 年 4 月在珠江广州段长州断面采集的。

本次采集的底泥为表层底泥,采样方法及底泥样品制备均按国家环保总局组织编写的《水和废水监测分析方法》中的要求进行。

1.2 底泥中镉、铬、铜、铅 5 态的提取

镉、铬、铜、铅的提取采用 5 态分级法,即 Tessier 形态分类法,提取步骤如下:

a. 可交换态。取底泥样品 1.000 0 g 于离心管中,加入 1 mol/L MgCl₂ (pH = 7.0) 10 mL,在 25℃ 恒温水浴振荡器中振荡 1 h 后离心,将上清液和沉淀分离,取上清液测定可交换态。

b. 碳酸盐态。在沉淀中加入 1.0 mol/L NaAc (pH = 5) 10 mL,在 25℃ 恒温水浴振荡器中振荡 16 h,离心,取上清液测定碳酸盐态。

c. 铁/锰态。在沉淀中加入 0.04 mol/L NH₂OH·HCl 的 HAc 溶液 20 mL,在 96℃ 的恒温箱中保持 3 h,离心,取上清液测定铁/锰态。

d. 有机态。沉淀中加入 0.02 mol/L HNO₃ 3 mL,再加入 H₂O₂ 8 mL,在 83℃ 的恒温箱中保持 2.5 h,取出,冷却到室温后加入 3.2 mol/L NH₄Ac 5 mL,再稀释到 25 mL,于 20℃ 恒温水浴中静置 10 h,离心,取上

清液测定有机态。

e. 残渣态。将经过上述步骤得到的沉淀转移到聚四氟乙烯坩埚中,用 HF、HCl、HNO₃ 和 HClO₄ 混酸溶解,定容后测定残渣态。

1.3 总量测定

准确称取 1.000 0 g 底泥样品,用 HF、HCl、HNO₃ 和 HClO₄ 混酸溶解,定容,做镉、铬、铜、铅总量测定。

1.4 空白样品测定

以上各样品中的镉、铬、铜、铅用火焰原子吸收法测定。

2 结果与讨论

2.1 镉、铬、铜、铅的质量比

长州断面底泥中镉、铬、铜、铅的质量比分别为 1.98 mg/kg, 126.05 mg/kg, 159.44 mg/kg 和 159.22 mg/kg。

根据滑丽萍等^[7]对中国部分湖泊底泥中重金属质量比的统计数据,镉质量比范围为 0.02 ~ 164.00 mg/kg,平均值为 0.94 mg/kg,铬质量比范围为 11.7 ~ 155.0 mg/kg,平均值为 67.55 mg/kg,铜质量比范围为 0 ~ 920.0 mg/kg,平均值为 48.03 mg/kg,铅质量比范围为 2.81 ~ 647.00 mg/kg,平均值为 38.03 mg/kg。长州底泥中这些金属总量均高于全国湖泊底泥中的平均值。

广东省土壤中镉、铬、铜、铅的背景值^[8]分别为 0.04 mg/kg, 34.8 mg/kg, 11.2 mg/kg 和 28.9 mg/kg,与其相比,长州断面底泥中这些金属质量比分别为土壤背景值的 49.50 倍、3.62 倍、14.24 倍、5.51 倍,说明底泥中已富集了大量的重金属。

2.2 镉、铬、铜、铅的形态分布特征

采用 Tessier 连续提取分类法对长州断面底泥中的镉、铬、铜、铅进行了各种形态的提取、测定,结果如表 1。从表 1 可以看出,镉、铬、铜、铅在底泥中各形态的含量和所占比例是有很大差别的。

对于可交换态,镉、铜、铅的质量比依次为 0.94 mg/kg, 3.20 mg/kg, 1.50 mg/kg,铬的可交换态未检出。可交换态容易向水相释放,对环境的影响比较大,尤其是镉,其可交换态质量比为 0.94 mg/kg,是土壤背景值的 49.50 倍,对水环境危害比较大,这部分镉应引起重视。铜、铅的可交换态含量及比例

表 1 镉、铬、铜、铅五种形态质量比及所占百分率

金属名称	可交换态		碳酸盐态		铁/锰态		有机态		残渣态	
	质量比/ (mg·kg ⁻¹)	百分率/%	质量比/ (mg·kg ⁻¹)	百分率/%	质量比/ (mg·kg ⁻¹)	百分率/%	质量比/ (mg·kg ⁻¹)	百分率/%	质量比/ (mg·kg ⁻¹)	百分率/%
Cd	0.94	47.47	0.03	1.26						
Cr			3.47	2.75	46.34	36.76	21.48	17.04	53.38	42.35
Cu	3.20	2.00	35.23	22.10	3.12	1.96	78.22	49.06	29.11	18.26
Pb	1.50	0.94	19.57	12.29	40.68	25.55	11.30	7.10	75.28	47.28

均比较小 ,因此对水体环境的影响也比较小。

对于碳酸盐态 ,镉、铬、铜、铅的质量比依次为 0.03 mg/kg ,3.47 mg/kg ,35.23 mg/kg ,19.57 mg/kg。铜和铅的碳酸盐态占其总量的比例分别为 22.10% 和 12.29% ,镉和铬的碳酸盐态占总量的比例却很小。碳酸盐态在酸性条件下容易向环境中释放 ,因此对环境的影响也比较大。目前酸雨已经影响到我国三分之一地区 ,而广州地区酸雨频率高达 85% ,pH 值平均为 4.37 ,其中 pH 值低于 4.0 的强酸性降雨占总降雨次数的 19% ,pH 值低于 5.6 的降雨(酸雨)占总降雨次数的 85%^[9] ,因此 ,酸雨导致河水 pH 值降低 ,使碳酸盐态的重金属向水体释放的量增大。

对于铁/锰态 ,铬、铜、铅的质量比依次为 46.34 mg/kg ,3.12 mg/kg ,40.68 mg/kg ,镉未检出。天然水中的铁/锰氧化物以铁/锰结核或凝结物形式存在于颗粒上 ,也有的呈胶膜状覆盖在颗粒上 ,是微量重金属极好的吸着剂。铁/锰氧化物结合态是与铁/锰氧化物结合在一起的 ,或本身就成为氢氧化物沉淀 ,这部分重金属不易释放 ,但在水体氧化还原电位降低时容易释放出来。

对于有机态 ,铬、铜、铅的质量比分别为 21.48 mg/kg ,78.22 mg/kg 和 11.30 mg/kg ,镉未检出。有机态是指重金属硫化物沉淀及与各种形态有机质结合的重金属 ,通过化学键与有机质结合在一起 ,只有在强氧化条件下才可以分解 ,这部分重金属被认为较稳定。

对于残渣态 ,铬、铜、铅的质量比分别为 53.38 mg/kg ,29.11 mg/kg 和 75.28 mg/kg ,镉未检出。残渣态是指结合在土壤硅铝酸盐矿物晶格中的金属离子 ,在正常情况下难以释放。

沉积在底泥中重金属的 5 种形态 ,只有残渣态在自然条件下不易释放 ,对河流生态环境危害较小 ,而其余 4 态均在适当条件下可以向水体中释放 ,尤其是可交换态更容易向水体释放。

纵观镉、铬、铜、铅各形态所占比例 ,可以看出 ,镉可交换态所占比例为 47.47% ,远远高于其他 3 种金属 ,因此 ,镉最容易发生复溶 ,铬、铅残渣态的比例分别达到 42.35% 和 47.28% ,说明铬、铅在底泥中较镉、铜稳定 ,铜的残渣态只占总量的 18.26% ,所以铜在适当条件下的溶解性也应受到关注。刁红丽等^[10]的研究表明 ,重金属对微型生物群落的毒性顺序为铜(Ⅱ)> 铅(Ⅱ) ,因此 ,对于底泥中的铜应予以重视。

2.3 重金属的污染评价方法

根据 Hakanson 潜在生态危害指数法^[6] ,某区域底泥中第 *i* 种重金属的潜在危害指数

$$E_r^i = T_r^i (C_s^i / C_b^i)$$

式中 : C_s^i 为底泥中重金属 *i* 含量实测值 ; C_b^i 为金属 *i* 的参照值(背景值) ; T_r^i 为毒性响应系数。

底泥中多项重金属的生态危害指数为单项重金属危害指数之和 :

$$R_1 = \sum E_r^i$$

参照值的选择有多种 ,如土壤背景值^[11]、工业化以前的底泥中重金属的最高背景值^[12] ,该流域实际地球化学背景值^[13-14]等 ,本文选择工业化以前的底泥中重金属的最高背景值作为参照值(表 2)。

毒性响应系数^[14]反映了重金属的毒性水平和生物及环境对重金属的敏感程度 ,一般来说 ,该系数越大 ,对生物的毒性也越大 ,本文所研究的镉、铬、铜、铅的毒性系数见表 2。

表 2 镉、铬、铜、铅的背景值和毒性系数

金属名称	背景值/ (mg·kg ⁻¹)	毒性系数	金属名称	背景值/ (mg·kg ⁻¹)	毒性系数
Cd	0.5	30	Cu	30.0	5
Cr	60.0	2	Pb	25.0	5

底泥中重金属生态危害程度的划分标准^[5] : $E_r^i < 40$ 或 $R_1 < 150$ 为生态轻微危害 ; $40 \leq E_r^i \leq 80$ 或 $150 \leq R_1 < 300$ 为生态危害中等 ; $80 < E_r^i \leq 160$ 或 $300 \leq R_1 < 600$ 为生态危害强 ; $160 < E_r^i \leq 320$ 或 $R_1 \geq 600$ 为生态危害很强 ; $E_r^i < 320$ 为生态危害极强。

2.4 评价结果

利用 Hakanson 潜在生态危害指数法 ,对长州断面底泥中重金属的潜在生态危害评价结果如表 3。

表 3 长州断面底泥中重金属的生态危害指数及评价结果

金属名称	C_s^i / C_b^i	E_r^i	生态危害评价
Cd	3.96	118.80	强
Cr	2.10	4.20	轻微
Cu	5.31	26.55	轻微
Pb	6.37	31.85	轻微
$R_1 = 181.40$			中等

由表 3 可知 ,长州断面底泥中镉、铬、铜、铅的生态危害的强度依次为镉、铅、铜、铬 ,镉的生态危害强度最高 ,铬、铜、铅生态危害轻微。从 R_1 值看长州断面底泥中重金属总的生态危害程度属于中度危害。由于此次研究未包括其他重金属(底泥中常见的重金属还有 As、Hg、Zn、Ni 等) ,因此重金属的实际生态危害要强于测定结果。

3 结 论

a. 长州断面底泥中镉、铬、铜、铅总量均高于全国湖泊底泥中的平均值。

(下转第 28 页)

处理中的应用[J]. 生态学杂志, 2003, 23(3): 74-78.

[2] 郭飞, 李怀正, 王晟. 潜流湿地处理旅游区生活污水生产试验: 以 COD 为例[J]. 四川环境, 2006, 25(1): 4-7.

[3] 刘纲, 陆燕勤, 许立巍, 等. 接触氧化-人工湿地组合工艺处理桂林市郊村落污水[J]. 桂林工学院学报, 2006, 26(1): 34-36.

[4] 张昱龙, 周力. 人工湿地处理城市污水在北方的应用[J]. 环境工程, 2005, 23(4): 23-24.

[5] 宋志文, 王仁卿, 席俊秀, 等. 荣成人工湿地净化效果的季节和年际变化[J]. 农村生态环境, 2005, 21(4): 43-48.

[6] BRIX H. Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? [J]. Water Science and Technology, 1997, 35(5): 11-17.

[7] 成水平, 吴振斌, 况其军. 人工湿地植物研究[J]. 湖泊科学, 2002, 14(2): 179-182.

[8] 夏汉平. 人工湿地处理污水的机理与效率[J]. 生态学杂志, 2002, 21(4): 51-59.

[9] FRASER L H, CARTY S M, STEER D. A test of four plants species to reduce total nitrogen and total phosphorus from soil leachate in subsurface wetland microcosms[J]. Bioresource

Technology, 2004, 4(4): 185-192.

[10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 200-202.

[11] BRASKERUD B C. Factors affecting nitrogen retention in small constructed wetlands treating agricultural non-point source pollution[J]. Ecological Engineering, 2002, 18: 351-370.

[12] 王爱萍, 周琪. 人工湿地处理污水的研究[J]. 四川环境, 2005, 24(2): 76-80.

[13] 王晟, 徐祖信, 李怀正. 潜流湿地处理不同浓度有机污水的差异分析[J]. 环境科学, 2006, 27(11): 2194-2200.

[14] 段志勇, 刘超翔, 施汉昌, 等. 复合植物床式人工湿地研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(8): 4-7.

[15] 李艳红, 解庆林, 白少元, 等. 利用人工湿地系统深度处理城市污水尾水[J]. 环境工程, 2006, 24(3): 86-89.

[16] 王庆安, 黄时达. 湿地植物光合作用向水体供氧能力的试验研究[J]. 生态学杂志, 2000, 19(5): 45-51.

(收稿日期: 2008-12-31 编辑: 徐娟)

(上接第 24 页)

b. 与广东省土壤背景值相比, 长州断面底泥中的镉、铬、铜、铅质量比分别为土壤背景值值的 49.50 倍、3.62 倍、14.24 倍、5.51 倍, 说明底泥中的镉、铬、铜、铅主要来自于水中镉、铬、铜、铅的沉积。

c. 长州断面底泥中的镉、铬、铜、铅形态分布情况: 镉有 47.47% 以可交换态存在, 最容易复溶进入水体, 铬和铅残渣态所占比例高达 42.35% 和 47.28%, 与镉、铜相比, 铬和铅在沉积物中相对稳定。

d. 长州断面底泥中的镉潜在生态危害强, 而铬、铜、铅的潜在生态危害轻微。

参考文献:

[1] 顾征帆, 吴蔚. 太湖底泥中重金属污染现状调查及评价[J]. 甘肃科技, 2005(12): 21-23.

[2] 徐颖. 苏南地区航道底泥重金属污染评价和处置对策[J]. 环境保护科学, 2001(10): 33-35.

[3] 牛红义, 吴群河, 陈新庚. 珠江(广州河段)表层沉积物中重金属的分布特征及相关性研究[J]. 生态环境, 2006(5): 954-959.

[4] 向勇, 缪启龙, 丰江帆. 太湖底泥中重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 南京气象学院学报, 2006(5): 700-705.

[5] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.

[6] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution

control a sediment logical approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-986.

[7] 滑丽萍, 华珞, 高娟, 等. 中国湖泊底泥的重金属污染评价研究[J]. 土壤, 2006(4): 366-373.

[8] 国家环境保护总局. 全国生态现状调查与评估: 中南卷[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 487.

[9] 刘君峰, 宋之光, 许涛. 广州地区雨水化学组成与雨水酸度主控因子研究[J]. 环境科学, 2006(10): 1998-2002.

[10] 刁红丽, 刘国光, 沈蕴芬, 等. 快速 PFU 微型生物群落毒性试验法对铜、铅、砷联合毒性的研究[J]. 环境化学, 2003(1): 80-84.

[11] 黄向青, 梁开, 刘雄. 珠江口表层沉积物有害重金属分布及评价[J]. 海洋湖沼通报, 2006(3): 27-36.

[12] 刘芳文, 颜文, 王文质, 等. 珠江口沉积物重金属污染及其潜在生态危害评价[J]. 海洋环境科学, 2003(3): 34-38.

[13] 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.

[14] 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(6): 1000-1005.

[15] 陈静生, 邓宝山, 陶澍, 等. 环境地球化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1990.

(收稿日期: 2008-01-30 编辑: 徐娟)

