

乌梁素海沉积物中重金属形态分布特征及污染状况评价*

王爽 李畅游** 史小红 梁文 张俊 计亚丽

(内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院, 呼和浩特, 010018)

摘要 以乌梁素海沉积物中重金属为研究对象,对9个采样点的表层沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Hg 和 As 7种重金属总量和各形态进行了测定;并采用潜在生态危害评价方法对重金属总量和各形态进行污染评价。结果表明,重金属总量中 Hg 在全湖的潜在生态危害参数 E_i^p ($E_i^p = 215.04$) 处于高潜在生态风险,全湖生态风险性综合指数 RI 为 294.60,虽然处于中潜在生态风险,但是其值接近较高潜在生态风险。不同形态重金属中除残渣态(B4)以外,(B1 + B2 + B3) 3种重金属形态之和在全湖的潜在生态风险性综合指数 RI 为 122.34,处于低潜在生态风险,其中重金属 Hg ($E_i^p = 92.20$) 的污染最为突出,应引起高度重视。

关键词 乌梁素海, 沉积物, 重金属形态, 评价。

湖泊沉积物既是水体污染物的源又是水体污染物的汇。研究表明,水体中 50%—80% 重金属都会浓缩在表层沉积物中^[1],当在一定的物理、化学、生物作用条件下,沉积物中的重金属又可重新释放到水体中,从而造成湖泊水体的二次污染^[2-3]。沉积物中重金属由于其毒性和污染持久性已成为影响沉积物质量的一类污染物,其含量成为评价湖泊沉积物潜在生态风险的重要指标。然而,沉积物中重金属的毒性、污染程度以及再迁移性不仅取决于重金属的总量,更取决于其赋存形态。根据 BCR 逐级提取法对重金属各形态进行分级^[4],可分为酸可提取态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机物和硫化物结合态和残渣态 4 种形态,前三种形态的重金属在一定的条件下容易对上覆水体造成二次污染。

乌梁素海是一个典型的大型浅水湖泊,污染胁迫压力大,生态系统的自我恢复能力差。日益严重的生态环境问题,已经引起了人们的极大关注。有关乌梁素海沉积物中重金属的相关报道很多^[5-7],对重金属形态进行分析的报道却鲜见。

本文在对乌梁素海沉积物重金属总量进行调查的基础上,重点对不同形态重金属进行分析,并对可能造成水体二次污染的沉积物重金属形态含量的最大值,即前三种形态含量之和进行潜在生态风险评价。从而有助于加深对乌梁素海潜在生态危害的认识,为乌梁素海沉积物的农业利用和环境治理提供理论依据。

1 实验方法

1.1 研究区域概况

乌梁素海位于内蒙古自治区巴彦淖尔市乌拉特前旗境内,地理坐标为 40°36′—41°03′N, 108°43′—108°57′E,湖区呈南北长、东西窄的狭长形态。平均水深 1.5 m,现有水域面积 285.38 km²。它是内蒙古高原干旱区最典型的浅水草型湖泊,也是河套地区灌溉退水系统的枢纽。近年来,随着河套灌区工业生产的发展和城镇人口的增加,每年都有相当数量的农田退水、工业废水和城镇生活污水汇入乌梁素海,使水体日益恶化。

1.2 样品采集

于 2011 年 1 月对乌梁素海主体湖区进行样品采集,在空间上以 2 km × 2 km 的正方形网格剖分,利用网格的交点,以梅花形布置的水样监测点确立沉积物采样点。由于一些客观原因最后只采集到 9 个采样点(图 1)。采样点用 GPS 定位。采用无扰动柱状采泥器采集 0—10 cm 表层软泥,立即装入聚乙烯塑料

2011 年 12 月 24 日收稿。

* 国家自然科学基金项目(40901262, 50969005, 51069007, 51169017);校级创新团队资助。

** 通讯联系人, E-mail: nmdlichangyou@163.com

袋中排出空气,带回实验室.将带回的样品在自然条件下风干后压散、剔出杂物、碾碎、采用四分法取样品,再用玛瑙研钵研磨过 100 目筛,装瓶备用.

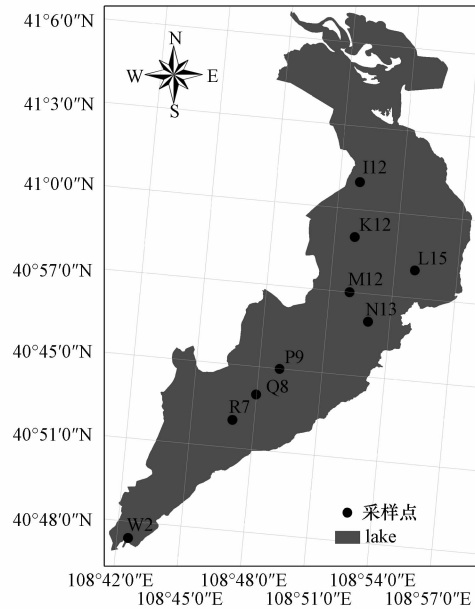


图 1 表层沉积物采样点位图

Fig. 1 Map of sampling sites for the surface sediments

1.3 样品分析方法

重金属总量的测定,在样品中加入 HNO_3 - HClO_4 - HF 混酸后进行微波消解.重金属各形态含量采用欧共体物质标准局提出的 BCR 逐级提取法. Zn 使用日立火焰原子吸收分光光度计 (ZEEnit 700P) 测定; Cu、Pb、Cd、Cr 用石墨炉原子吸收分光光度计 (ZEEnit 700P) 测定, Hg、As 用双道-原子荧光光度计 (AFS-3100) 测定^[8]. 电子分析天平(量程 0.0001 g). Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Hg、As 标准溶液用标准储备液 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (国家标准溶液) 配置; CH_3COOH 、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、 H_2O_2 、 NH_4OAc 、 HNO_3 、 HClO_4 、 HF 均为优级纯;水为电导率 $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

实验用所有玻璃仪器、聚乙烯离心管和聚四氟乙烯坩埚在实验前均用 HNO_3 (体积比 1:3) 浸泡 24 h 以上,然后用自来水、去离子水多次冲洗干净,低温烘干. 每个样品做两个平行样,取其平均值,重金属总量和各形态提取过程均做空白样. 其相对误差小于 10%,全过程带 3 个标准样品,实验回收率为 88.1%—117.3%.

1.4 评价方法

采用瑞典科学家 Hakanson 于 1980 年提出了沉积物潜在生态危害评价方法对乌梁素海沉积物中重金属进行评价,计算公式如下:

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_f^i = \sum_{i=1}^n C_s^i / C_n^i$$

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i$$

$$\text{RI} = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i C_f^i$$

式中, C_d 为 7 种重金属综合污染指数, C_f^i 为第 i 种重金属污染富集系数, C_s^i 为第 i 种重金属实测浓度, C_n^i 为第 i 种重金属的背景值; T_r^i 为第 i 种重金属的生物毒性影响系数, Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Hg、As 7 种重金属毒性影响系数 T_r^i 分别为 5、1、5、30、2、40、10^[9]. 表 1 为沉积物中重金属污染富集系数、潜在生态危害参数与其生态风险综合指数分级^[10-11].

表 1 潜在生态风险评价指标分级

Table 1 Indices of potentially ecological risk and grades

多种重金属污染富集系数		潜在生态风险参数		潜在生态风险性综合指数	
7 种重金属 阈值区间	富集 程度分级	单一重金属 阈值区间	风险因子 程度分级	7 种重金属 阈值区间	风险指数 程度分级
$C_d < 7$	低污染	$E_r^i < 40$	低危害	$RI < 150$	低风险
$7 \leq C_d < 14$	中污染	$40 \leq E_r^i < 80$	中危害	$150 \leq RI < 300$	中风险
$14 \leq C_d < 28$	较高污染	$80 \leq E_r^i < 160$	较高危害	$300 \leq RI < 600$	较高风险
		$160 \leq E_r^i < 320$	高危害		
$C_d \geq 28$	很高污染	$E_r^i \geq 320$	极高危害	$RI \geq 600$	极高风险

2 结果与讨论

2.1 沉积物中重金属总量分析

对乌梁素海表层沉积物重金属含量进行统计,结果见表 2,乌梁素海表层沉积物的背景值取自国土资源地质大调查——内蒙古河套农业经济区生态地球化学调查项目中提供的河套地区表层土壤背景值^[12].从表 2 中可以看出不同重金属元素变化有差别,其中 Cd 变异系数最大;其次是 Zn、Hg;Cu、Pb、Cr、As 变异系数较小.与背景值进行对比,发现乌梁素海沉积物 9 个采样点中 Hg 的含量全部超标,均值为 $0.151 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远大于背景值 $0.028 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.Cu、As、Zn、Cd、Pb 的含量超标采样点个数分别为 8、8、7、6、5,所有采样点中 Cr 的含量均未超标.

表 2 乌梁素海表层沉积物重金属总含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 2 The total content of heavy metals in the surface sediments of Wuliangsu Lake ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

采样点	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	As
I12	30.75	83.63	20.95	0.117	50.98	0.075	15.74
K12	29.13	54.46	20.56	0.108	42.27	0.094	12.92
L15	19.18	44.85	16.74	0.102	36.14	0.108	9.51
M12	31.00	106.80	18.22	0.119	39.37	0.158	13.58
N13	23.35	124.40	27.78	0.166	33.90	0.162	11.10
P9	25.49	66.83	17.81	0.160	44.89	0.164	10.30
Q8	28.19	79.87	17.48	0.323	48.05	0.204	11.55
R7	33.34	94.30	21.95	0.229	54.44	0.198	15.74
W2	30.93	152.90	29.74	0.466	43.53	0.198	11.20
最大值	33.34	152.9	29.74	0.466	54.44	0.204	15.74
最小值	19.18	44.85	16.74	0.103	33.90	0.075	9.51
平均值	27.93	89.78	21.25	0.199	43.73	0.151	12.40
变异系数/%	16.04	38.22	21.78	61.85	15.40	31.73	18.16
背景值	19.30	56.14	19.02	0.117	56.63	0.028	9.71

注:采用国土资源地质大调查——内蒙古河套农业经济区生态地球化学调查项目(200414200005)中提供的河套地区表层土壤背景值作为乌梁素海表层沉积物的背景值.

2.2 沉积物中不同形态重金属分析

通过 BCR 逐级提取法对重金属各形态进行分级,可分为酸可提取态、Fe-Mn 氧化物结合态、有机物和硫化物结合态和残渣态.统计结果见图 2.从图 2 可以看出,Zn、Pb、Cr、As 是比较稳定的元素,其稳定的残渣态(B4)分别占其总量的 72%、89%、91%、95%.Cu、Hg 在有机物和硫化物结合态(B3)中所占比例较高,一般认为 Cu 和有机质有较强的结合能力,这与其它报道一致^[13],悬浮物对 Hg 的吸附沉降作用极大,从而有利于沉积物中 Hg 的富集;Cd 在酸可提取态(B1)中所占比例较高,这可能是由于 pH 值在 8.0—8.5 时,悬浮粒子对痕量 Cd 有较好的吸附性能,值得注意的是,在此状态下沉积物中的 Cd 也极易发生解吸^[4].同种重金属元素不同形态的含量在空间分布上有很大的差异.铁-锰氧化物结合态(B2)变

化相对较大,应该与湖泊流域工业的发展、农田退水对水生生态环境的影响有关;有机物和硫化物结合态(B3)变化相对较大,这可能是由于湖泊南部大部分面积被芦苇覆盖,水生植物南北相对差异引起的.

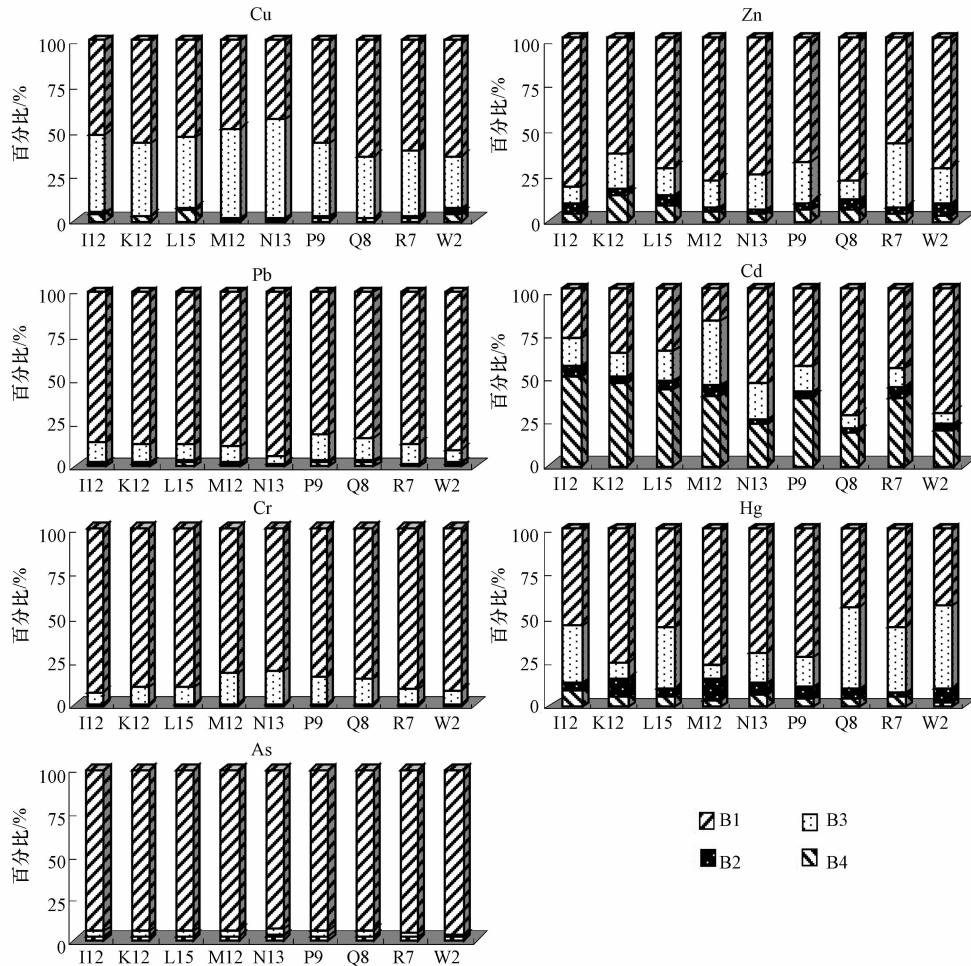


图2 梁素海表层沉积物中重金属不同形态的含量分布

Fig. 2 The distribution of heavy metal speciation in the surface sediments of Wuliangsu Hai Lake

2.3 沉积物中重金属总量生态风险评价

对乌梁素海表层沉积物重金属总量进行生态风险评价,结果见表3. Hg元素潜在生态危害参数 E_r^i 处于高潜在生态风险, Cd元素潜在生态危害参数 E_r^i 处于中潜在生态风险, Cu、Zn、Pb、Cr、As 5种重金属元素潜在生态危害参数 E_r^i 处于低潜在生态风险; 7种重金属元素污染富集系数 C_d 变化范围为 9.01—18.84, 均值为 13.28, 其中多数采样点 C_d 处于中污染, 少数采样点 C_d 处于较高污染.

表3 乌梁素海表层沉积物重金属的潜在生态风险参数和潜在生态风险指数

Table 3 Potential ecological risk factor and the potential ecological risk index of heavy metals in the surface sediments of Wuliangsu Hai Lake

	E_r^i						C_d	RI
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	As	
最大值	8.64	2.72	7.82	119.08	1.92	290.11	16.21	433.13
最小值	4.97	0.80	4.40	26.19	1.20	106.90	9.79	169.73
平均值	7.24	1.60	5.59	50.82	1.54	215.04	12.77	294.60

全湖潜在生态风险性综合指数 RI 变化范围 169.73—433.13, 均值为 294.60. 从污染元素分析, Hg 的贡献率最高, 其次是 Cd, 由于全湖 Hg、Cd 均值分别为背景值的 5.4 倍和 1.7 倍, 加之生物毒性影响系数较大, 则全湖潜在生态风险以 Hg、Cd 为主导. 从空间上分析见图 3, 乌梁素海北面多数采样点处于中

潜在生态风险,南面少数采样点处于较高潜在生态风险,全湖生态风险由北向南、由入口总排干附近(I12、K12)到出口(W2)方向呈递增趋势,全湖表层沉积物重金属总量污染大体呈上升趋势.产生这种现象可能是由于北部进水口(总排干)流速较大,由北向南流速减小,到南部出水口附近流速最小;还有一个原因在K12、P9、W2点附近还有3个灌溉排水进水口(八排干、九排干、十排干),使得乌梁素海重金属含量得以累积.

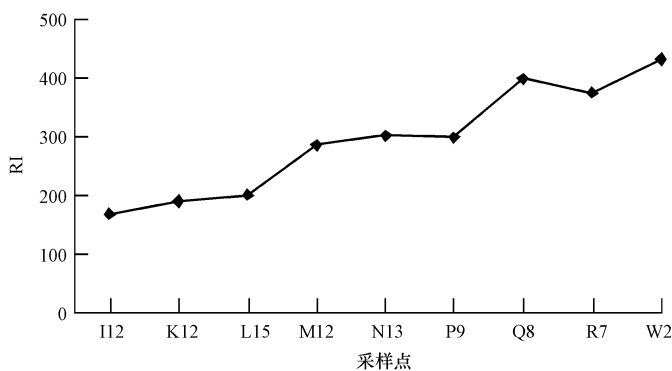


图3 乌梁素海表层沉积物重金属的统计参数(RI)

Fig.3 The statistical parameter (RI) of heavy metals in the surface sediments of Wuliangsohai Lake

2.4 沉积物中不同形态重金属生态风险评价

在酸可提取态(B1)中,金属离子被吸附或沉淀于碳酸钙的表面形成碳酸盐,在中性或酸性条件下易释放^[14-15].Fe-Mn氧化物结合态(B2)的金属是较强的离子键结合,在还原条件下易释放^[16].有机物和硫化物结合态(B3)是以重金属离子为中心离子,以有机质活性基团为配位体结合生成难溶于水的物质,当土壤氧化电位发生变化、有机质分解时也会逐渐释放^[17].残渣态(B4)在环境中是最稳定的一种形态,能长期稳定存在于沉积物中^[18].本文对(B1+B2+B3)3种形态之和进行潜在生态风险评价.

从表4可以看出,全湖(B1+B2+B3)3种形态之和中重金属潜在生态风险RI变化范围61.72—217.05,均值为122.34.从污染元素上分析,Hg的贡献率最高, E_i^i 处于较高生态风险,其它重金属元素 E_i^i 值均处于低生态风险.虽然从表4的数据可知乌梁素海均值处于低风险,但是它是排除含量占绝大部分的残渣态(B4),仅考虑可能造成水体二次污染的形态,即(B1+B2+B3)3种形态之和进行潜在生态风险评价,该生态风险评价所用背景值为土壤背景值总量,而非(B1+B2+B3)3种形态之和含量.因此,表4所显示的低风险,并不是真正意义上的生态风险性小.而且,(B1+B2+B3)3种形态之和的重金属在一定的环境条件下,极易释放到水体中,其危害性更大,污染程度不可小觑.

表4 乌梁素海表层沉积物(B1+B2+B3)3种形态之和重金属的潜在生态风险参数和潜在生态风险指数

Table 4 Potential ecological risk factor and the potential ecological risk index of (B1+B2+B3) heavy metals in the surface sediments of Wuliangsohai Lake

	E_i^i							C_d	RI
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	As		
最大值	4.37	0.79	0.88	34.50	0.26	177.51	0.86	7.24	217.05
最小值	2.27	0.24	0.47	18.04	0.13	37.70	0.39	2.92	61.72
平均值	3.35	0.46	0.69	24.05	0.19	92.20	0.67	4.54	122.34

从空间上分析见图4,乌梁素海北面66%的采样点处于低潜在生态风险,南面34%的采样点处于中潜在生态风险,全湖表层沉积物重金属大体上可以看成从由北向南(B1+B2+B3)3种形态之和的潜在生态风险增加,但也有其变化特点.K12点偏小,L15、Q8、W2点迅速升高,L15到P9点又逐渐下降,R7点降低.这是因为I12点位于总排干入口北侧、L15点位于东部开阔水面区,两点附近区域的流速缓慢,几乎呈静止状,所以I12、L15点附近区域更有利于重金属的累积.K12、P9点分别位于总排干和九排干入口处,流经两点的水体流速较大,水中的重金属不易立即沉积,则K12、P9点RI值相对较小.水体中重金属在重力作用下,会在K12、P9点下游一定范围内沉积量达到最大值,L15、Q8点值较大,向下游

沉积物中重金属逐渐减小. Q8 点极高还可能因为 Q8 点附近分布着大面积水生植物, 进入冬季, 这些水生植物经过凋萎、死亡、分解、沉积等作用形成了大量的残骸和腐殖质沉入底质中, 导致沉积物中 B3 形态重金属含量增大. W2 点含量增大, 是由于 W2 点位于出湖口, 水体流速缓慢且出湖口较窄, 重金属较易沉积.

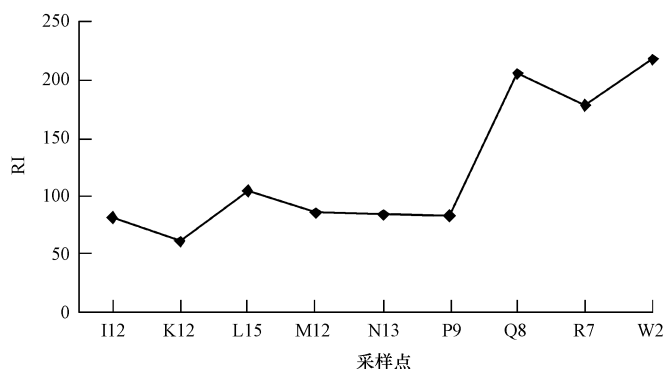


图 4 乌梁素海表层沉积物(B1 + B2 + B3) 3 种形态之和重金属的统计参数(RI)

Fig. 4 The statistical parameter (RI) of (B1 + B2 + B3) heavy metals in the surface sediments of Wuliangsuhai Lake

3 结论

(1) 运用潜在生态风险评价方法结果表明, 乌梁素海主体湖区表层重金属总量 RI 均值为 294.60 处于中污染, 接近较高污染水平. (B1 + B2 + B3) 3 种形态之和进行污染评价, 结果为 66% 区域处于低污染, 34% 区域处于中污染.

(2) 由于乌梁素海表层沉积物 Hg 含量过高, 故不建议农业利用; (B1 + B2 + B3) 3 种形态中重金属以有机物和硫化物结合态(B3) 占主导, 故建议对乌梁素海实施清淤工程. 另外防止乌梁素海水质恶化的最根本方法是河套灌区农田退水、工业生产废水和城镇生活污水的达标排放.

(3) 由于(B1 + B2 + B3) 3 种形态之和重金属在一定的环境条件下, 极易造成水体二次污染, 其危害性更大, 对(B1 + B2 + B3) 3 种形态之和进行潜在生态风险评价是非常必要的. 作者参照的土壤背景值为总量, 如果有各形态含量背景值的监测数据, 用各形态含量背景值对(B1 + B2 + B3) 3 种形态之和进行潜在生态风险评价, 其评价结果将会更加客观.

参 考 文 献

- [1] Lester J N, Sterritt R M, Kirk P W W. Significance and behaviour of heavy metals in wastewater treatment process. II. Sludge treatment and disposal[J]. *Sci Total Environ*, 1983, 30(1): 45-83
- [2] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化[J]. *环境科学研究*, 2005, 18(3): 5-10
- [3] 王国平, 刘景双, 张君枝, 等. 湿地表层沉积物对重金属的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(3): 325-328
- [4] 张立, 袁旭音, 邓旭. 南京玄武湖底泥重金属形态与环境意义[J]. *湖泊科学*, 2007, 19(1): 63-69
- [5] 张晓晶, 李畅游, 贾克力, 等. 乌梁素海表层沉积物重金属与营养元素含量的统计分析[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(9): 1955-1960
- [6] 刘俊廷, 潘红捷, 赵锁志. 内蒙古乌梁素海底泥重金属元素污染评价[J]. *地质与资源*, 2010, 19(12): 235-239
- [7] 乌云, 朝伦巴根, 李畅游, 等. 乌梁素海表层沉积物营养元素及重金属空间分布特征[J]. *干旱区资源与环境*, 2011, 25(4): 143-148
- [8] 中国林业科学研究院分析中心. 《现代实用仪器分析方法》[M]. 北京: 中国林业出版社, 1993
- [9] 徐争启, 倪师军. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(2): 112-115
- [10] 弓晓峰, 陈春丽, 周文斌. 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
- [11] 黄先飞, 秦樊鑫, 胡继伟, 等. 红枫湖沉积物中重金属污染特征与生态危害风险评价[J]. *环境科学与研究*, 2008, 21(11): 18-23
- [12] 王喜宽, 黄增芳, 苏美霞, 等. 河套地区土壤基准值及背景值特征[J]. *岩矿测试*, 2007, 8: 287-292
- [13] Hamilton R S, Revitt D M, Warren R S. Levels and physico-chemical associations of Cd, Cu, Pb and Zn in road sediments[J]. *Science Total Environ*, 1984: 59-74
- [14] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. *生态环境*, 2004, 13(2): 154-155

- [15] Singh A K, Benerjee D K, Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River-Atributary of the lower Ganga, India[J]. *Environ Geol*, 1999,1:91-98
- [16] 杨宏伟,王明仕,徐爱菊,等. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. *环境科学研究*, 2001,14(5):20-22
- [17] Tretry J H, Metz S. A decline in lead transport by the Mississippi [J]. *Riv Sci*, 1985:439-441
- [18] Wiese S B O, Macleod C L, Lester J N. A recent history of metal accumulation in the sediments of the Thames Estuary, United Kingdom [J]. *Estuaries*, 1997,20(3):483-493

Heavy metal speciation and pollution evaluation in the sediments of Wuliangsu hai Lake

WANG Shuang LI Changyou* SHI Xiaohong LIANG Wen ZHANG Jun JI Yali

(College of Water Conservancy and Civil Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot, 010018, China)

ABSTRACT

The study area of this article is Wuliangsu hai Lake. The concentrations of 7 different kinds of heavy metal, which including Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, As, and their different species in the surface sediments of 9 samplings sites have been studied. Total concentration and different species of heavy metals were evaluated by using potential ecological risk assessment method for pollution evaluation. The results showed that Hg processes high potential ecological risk in the lake sediment. The lake's ecological risk composite index RI is 294.60, which is at the intermediate level of the potential ecological risk, but close to the high level. Except the residue B4, the RI value of the other three heavy metal species(B1 + B2 + B3) was 122.34, which is at the low level of potential ecological risk. The heavy metal of Hg with the highest level of pollution must be pay more attention.

Keywords: Wuliangsu hai Lake, sediment, heavy metal speciation, evaluation.