#### DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2016.02.2015050403

李永霞,黄莹,高甫威,等.娄山河表层沉积物重金属赋存形态及风险评价[J].环境化学,2016,35(2):393-402 LI Yongxia, HUANG Ying, GAO Fuwei, et al. Speciation and risk assessment of heavy metals in surface sediments of the Loushan River[J]. Environmental Chemistry,2016,35(2):393-402

## 娄山河表层沉积物重金属赋存形态及风险评价\*

## 李永霞 黄 莹\*\* 高甫威 徐民民 孙 博 王 宁 杨 健

(山东省环境保护科学研究设计院, 生态与土壤修复研究所, 济南, 250013)

摘 要 测定了娄山河表层沉积物间隙水中重金属(Cu、As、Pb、Zn、Cr、Cd和Ni)的质量浓度,采用改正的BCR顺序提取法分析了沉积物中重金属的赋存形态,并分别基于美国水质基准(CCC、CMC)和风险评价编码法(RAC)、潜在生态风险指数法对间隙水和表层沉积物中重金属的毒性及生态风险进行评价.结果表明,娄山河表层沉积物间隙水中Cr、Pb可能对水生态系统产生急性或慢性毒性.沉积物中7种重金属的含量均高于土壤背景值,呈现累积效应.沉积物中As、Ni主要赋存于残渣态,Cu、Cr主要赋存于可氧化态和残渣态,Pb、Zn在多数点位以残渣态为主,Cd以酸可溶解态为主要赋存形态.除As外,其余重金属的可提取态含量高于残渣态,有较高的二次释放潜力.RAC的评价结果表明,表层沉积物中Cu、As、Pb和Cr处于无风险到低风险级,Zn、Ni处于低风险到高风险级,Cd以高风险和极高风险级为主,不同重金属RAC的平均值依次为Cd>Zn>Ni>Pb>Cu>As>Cr.潜在生态风险指数法的评价结果表明,Zn为低生态风险,其余重金属均存在点位处于中等及以上生态风险,RI值表明研究区采样点有中等到极强生态风险.

关键词 娄山河,间隙水,表层沉积物,重金属,赋存形态,风险评价.

# Speciation and risk assessment of heavy metals in surface sediments of the Loushan River

LI Yongxia HUANG Ying \*\* GAO Fuwei XU Minmin SUN Bo WANG Ning YANG Jian

(Institute of Ecology and Soil Remediation, Shandong Academy of Environmental Science, Jinan, 250013, China)

**Abstract**: The concentrations of Cu, As, Pb, Zn, Cr, Cd and Ni were analyzed in interstitial water from Loushan River by ICP-MS. A modified BCR's sequential extraction procedure was used to investigate the fraction of the heavy metals in surface sediments. The aquatic toxicity of heavy metals in interstitial water was assessed by US Water Quality Criteria (CCC, CMC). Based on speciation of the heavy metals in the sediments, their ecological risk was assessed with the methods of risk assessment code (RAC) and potential ecological risk index. The results show that Cr and Pb pose acute or chronic toxicity for aquatic ecosystem in some sampling locations. Contents of the heavy metals in the sediments were higher than the background values of the local soils, indicating enrichment of the heavy metals. As and Ni were primarily in residual fractions, while Cu and Cr were mainly present in residual and oxidisable fractions. Although Pb and Zn exist mainly in residual

<sup>2015</sup>年5月4日收稿 (Received: May 4, 2015).

<sup>\*</sup>底泥重金属处理处置技术研究与工程示范(SDHBYF-2012-14)资助.

Supported by the Disposal Technology Study and Engineering Demonstration of Heavy Metals in Sediment of Shandong Province (SDHBYF-2012-14)

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人, Tel: 0531-66573328; E-mail: sdhy07@ hotmail.com.

Corresponding author, Tel: 0531-66573328; E-mail: sdhy07@ hotmail.com.

fractions in the majority of the sampling locations, Cd exist mainly in acid soluble faction. The bioavailable fractions of Cu, Pb, Zn, Cr, Cd and Ni were higher than the residual fractions in the sediments, indicating a high potential for secondary release. Based on the calculations with the RAC method, Cu, As, Pb and Cr pose an extremely low to low risk to the environment. Accordingly, Zn and Ni pose low to high risk, and Cd is mainly of high to extreme high risk to the environment. The potential ecological risk of the heavy metals in the sediments is in the order of Cd>Zn>Ni>Pb>Cu> As>Cr. Zn has low ecological risk, and the other heavy metals have medium to extremely high potential ecological risk at some sampling locations. The potential ecological risk Indices (RI) indicate the heavy metals in the sediments pose medium to extremely high potential ecological risks to the Loushan River.

Keywords: Loushan River, interstitial water, surface sediments, heavy metals, speciation, risk assessment.

水体沉积物不仅为水生生物提供栖息场所和营养来源,同时也是重金属的即时"储存库",显著影响重金属的行为及其生物效应<sup>[1-3]</sup>.在某些条件下,沉积物能以各种形态存储 99%的水体中的重金属<sup>[4]</sup>. 当沉积物—水界面的理化条件(pH值、氧化还原电位、盐度、温度等)发生变化时,沉积物中的重金属可能被重新释放到表层沉积物间隙水中,并通过生物或物理化学过程回到上覆水中,造成了重金属在上覆水、间隙水和沉积物系统中不间断的迁移交换.一旦重金属处于沉积物/水两相之间或上覆水中,将很可能迁移转化进入食物链,最终导致生态风险<sup>[5-7]</sup>.

河口海湾是陆源物质向海输运的主要通道,也是受人类活动影响最强烈的地区之一<sup>[8]</sup>.近海沉积物 是众多污染物在环境中迁移转化的主要载体、归宿地和积蓄库,不仅可以保留流域的天然地质信息,而 且能反映人为作用对环境的影响<sup>[9]</sup>.胶州湾位于山东半岛南岸,是一扇形半封闭天然海湾,是中纬度海 岸带海洋性气候最强的地区.娄山河位于胶州湾东北部,是青岛市重要的排污河流,目前关于娄山河表 层沉积物中重金属分布特征的研究较少,且赋存形态分析仍未见诸报道.有研究表明<sup>[10]</sup>娄山河口沉积 物中 Pb、Cu、Zn 等重金属的污染较为严重,其含量的垂直分布还具有明显的积累效应.

本文通过采集娄山河表层沉积物样品,研究重金属含量的分布及形态特征,并采用风险评价编码法 (RAC)和潜在生态风险指数法,综合利用沉积物重金属的形态和全量数据,探讨重金属的潜在生态风 险,以期为娄山河沉积物重金属的污染治理提供依据.

# 1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区概况

娄山河发源于青岛市李沧区,在胶州湾东侧入海,干流全长 2.5 km.河道上游常年干涸,基本无自身 径流,中、下游经过青岛市北部重工和化工等企业比较集中的区域,成为市区生活污水和工业废水的排 污河,河水中大量的悬浮物及周边地区的尘土随污水排放或经雨水冲刷后沉积于娄山河口附近<sup>[11]</sup>.娄 山河口潮滩沉积物主要由黑色或黑灰色粘土,及少量煤灰、细砂组成,软且粘,具有臭味.

1.2 样品采集及处理

于 2014 年 5 月,以娄山河有径流处为起点,采用手持 GPS 定位,自上游向下游沿河布设 6 个采样点 (S1—S6),区段全长约 1.5 km,如图 1.每个采样点用重力式抓斗采样器采集 0—5 cm 的表层沉积物样 品,装入聚乙烯袋中密封,置于冷冻箱中 4 ℃保存,采样结束后一并带回.每个样品分出部分湿样留作间 隙水采集分析,剩余部分经冷冻干燥处理后,手工剔除明显的动植物残片,过 100 目筛后保存备用.

#### 1.3 样品分析

间隙水重金属含量由表层沉积物离心(5000 r·min<sup>-1</sup>,20 min),经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后测定.沉 积物重金属形态分析采用改进的 BCR 顺序提取法<sup>[12]</sup>,BCR 法按加入提取剂种类及提取顺序的不同,将 沉积物中重金属形态分为可交换及碳酸盐结合态(酸可溶解态,F1)、Fe/Mn 氧化物结合态(可还原态, F2),有机物及硫化物结合态(可氧化态,F3)以及残渣态(F4).各重金属总量为以上4种形态之和,前3 种形态统称为可提取态(次生相态)<sup>[13]</sup>.

间隙水、沉积物重金属(Cu、Pb、Zn、Cd、Cr和Ni)各提取态含量由 ICP-MS(7500c型,美国 Agilent) 测定, As 采用氢化物发生-原子荧光光谱法(AFS-9800型,北京海光)测定.





Fig.1 Geographical map of the sampling sites of surface sediments of the Loushan River

实验中所用试剂均为优级纯.重金属含量测定采用加拿大沉积物标准样品 SUD-1 控制,沉积物标样 5 次测定结果平均值在推荐误差范围内,相对标准偏差低于 8.0%.所有沉积物样品均重复进行 3 次测 定,测定结果取平均值.数据处理和统计分析、制图分别采用 Excel 2007、SPSS 17.0 和 Origin 8.0 软件. 1.4 风险评价方法

#### 1.4.1 风险评价编码法

风险评价编码法(RAC)是基于沉积物中重金属的不同存在形态对其有不同的结合力而提出的.以 可交换态和碳酸盐结合态(F1)存在的重金属,由于键合相对较弱,易与上覆水体相互交换,因而具有快速 的生物可利用性<sup>[14-15]</sup>.RAC 将二者视为重金属的有效部分,通过计算两部分和占总量的比例来评价沉积物 中重金属的有效性,进而对其环境风险进行评价.重金属的有效性越高则环境风险性越大,反之亦然. 1.4.2 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法是瑞典学者 Hakanson<sup>[16]</sup>于 1980 年建立的一套基于沉积学原理的重金属污染 及风险评价方法.该方法同时考虑了沉积物中重金属的含量、重金属污染物的种类、毒性水平和水体对 重金属污染的敏感性4个影响因素,被广泛引用来评价沉积物中重金属的潜在生态风险<sup>[17]</sup>.潜在生态风 险指数 RI 的计算方法如下:

$$C_{\rm f}^i = C_{\rm S}^i / C_n^i \tag{1}$$

$$E_{\rm r}^i = T_{\rm r}^i \times C_{\rm f}^i \tag{2}$$

$$RI = \sum E_r^i = \sum T_r^i \cdot C_f^i$$
(3)

式中, $C_{f}^{i}$ 为污染因子, $C_{s}^{i}$ 为沉积物中重金属*i*的实测含量(mg·kg<sup>-1</sup>), $C_{n}^{i}$ 为重金属*i*的参比值, $T_{r}^{i}$ 为重金 属*i*的毒性响应因子, $E_{r}^{i}$ 为重金属*i*的潜在生态风险系数,RI为潜在生态风险指数.参比值的选择是计 算重金属生态风险的关键,不同的参比值会造成结果差异.为反映不同区域的差异,同时考虑到娄山河 沉积物主要来源于流域内的土壤,本文以青岛市土壤元素背景值<sup>[18]</sup>作为参比值,Cu、As、Pb、Zn、Cd、Cr 和 Ni 的毒性响应因子( $T_{r}^{i}$ )分别为 5.0、10.0、5.0、1.0、30.0、2.0 和 5.0<sup>[16]</sup>.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

#### 2.1 间隙水、表层沉积物中重金属含量

娄山河间隙水和表层沉积物中重金属含量的统计结果列于表 1.间隙水中重金属的浓度整体很低, 其中 Zn 平均浓度相对较高,为 14.48 μg·L<sup>-1</sup>,重金属浓度的变化趋势呈现出 Zn>Ni>Cr>As>Pb>Cu>Cd. 与 GB3097—1997《海水水质标准》第三类标准相比,除 S1 点 Ni 浓度超标 1.7 倍外,其余间隙水中重金 属浓度满足第三类标准要求.由于国内暂时没有水体重金属对水生生态系统的毒性标准,本研究参照美 国优先污染物国家推荐水质基准(National Recommended Water Quality Criteria)"<sup>[19]</sup>(表 1)对娄山河沉 积物间隙水中重金属可能产生的生物毒性进行评估.该标准包括一个基准连续浓度(CCC)和一个基准 最大浓度(CMC),若间隙水中某金属的浓度超过其相应的 CCC 值,则可能会对水生生态系统产生慢性 毒性;若超过其相应的 CMC 值,则会对水生生态系统产生急性毒性.对比标准发现,在 S2、S3 点间隙水 中 Pb 浓度超过其 CCC 值,但其平均浓度仍小于 CCC 值,应引起关注;在 S1、S2 点间隙水中 Cr 浓度超过 其 CMC 值,S5 点超过其 CCC 值,且其平均浓度已高于 CCC 值,可能对底栖生物产生急性或慢性毒性; 其他重金属在各点浓度均小于相应的 CCC 值,即不会对水生态系统产生毒性.

与间隙水中重金属含量不同,表层沉积物中 Cr、Cu 平均含量最高,分别为 718.02 mg·kg<sup>-1</sup>和 526.66 mg·kg<sup>-1</sup>,各重金属的平均含量排序为 Cr>Cu>Zn>Pb>Ni>As>Cd.重金属总量以 S2、S1 点为最高,这与沿河上游铬盐、制革、冶金等工业排污有关<sup>[20-21]</sup>.王贵<sup>[22]</sup>等研究发现,娄山河口表层沉积物中 5 种重金属的含量顺序为 Zn>Pb>Cu>As>Cd,由于 Cu 主要源于冶金、电镀等行业,可知近年来该类企业排入娄山河的污水量有显著增加.与青岛市土壤元素背景值相比,7 种重金属的含量在各采样点均超过背景值.Cu 为背景值的 3.50—113.96 倍,As 为背景值的 1.43—8.10 倍,Pb 为背景值的 6.60—12.61 倍,Zn 为背景值的 1.25—14.25 倍,Cd 为背景值的 4.00—13.90 倍,Cr 为背景值的 2.91—63.23 倍,Ni 为背景值的 1.48—10.57 倍,相应的平均值分别为背景值的 44.61、4.44、10.02、6.83、9.41、25.64 和 5.10 倍,Cu、Cr 表现出较强的累积效应.与 CB18668—2002《海洋沉积物质量标准》第二类标准相比,所有采样点 As 均未超标,但 Pb 全部超标(超标倍数为 1.57—3.01),Cu、Zn、Cd、Cr 的点位超标率分别为 66.7%、66.7%、66.7%、16.7%和50.0%,最大超标倍数为 15.04、2.81、1.20 和 13.07.与 CB15618—1995《土壤环境质量标准》的二级标准相比,所有采样点 As 均未超标,Cd 全部超标(超标倍数为 1.73—6.03),Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 的点位超标率分别为 66.7%、66.7%、83.3%、50.0%和 50.0%,最大超标倍数为 15.04、1.30、3.93、9.80 和 2.60.可见,娄山河表层沉积物已受多种重金属的复合污染,可能对近海生态环境造成危害.

Table 1	The concentrations of heavy m	etals in inters	stitial water	and surfac	e sediments	s from the	Loushan Ri	ver
项目 Project	指标 Index	Cu	As	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni
	最小值	0.52	5.20	0.46	4.90	0.03	5.59	5.66
	最大值	4.00	18.30	5.90	45.20	0.09	25.68	34.19
间隙水/	平均值	1.81	10.49	2.01	14.48	0.06	12.27	12.48
$(\mu g \boldsymbol{\cdot} L^{-1})$	标准差	1.43	4.36	2.08	15.72	0.03	7.42	10.87
	GB3097—1997 第三类标准	50.00	50.00	10.00	100.00	10.00	200.00	20.00
	CCC	9.00	150.00	2.50	120.00	0.25	9.00	52.00
	СМС	13.00	340.00	65.00	120.00	2.00	13.00	470.00
	最小值	46.14	5.16	204.67	86.44	0.52	90.08	18.20
	最大值	1504.21	29.14	391.01	983.38	1.81	1960.01	130.06
表层沉积物/	平均值	526.66	15.60	314.94	450.49	1.24	718.02	58.89
$(mg\boldsymbol{\cdot} kg^{-1})$	标准差	641.74	8.02	67.23	301.57	0.44	859.96	42.53
	青岛市土壤元素背景值	13.20	3.60	31.00	69.00	0.13	31.00	12.30
	GB18668—2002 第二类标准	100.00	65.00	130.00	350.00	1.50	150.00	_
	GB15618—1995 二级标准	100.00	30.00	300.00	250.00	0.30	200.00	50.00

表1 娄山河沉积物间隙水、表层沉积物中重金属含量

#### 2.2 表层沉积物中重金属赋存形态

未受人为污染的沉积物中重金属元素具有相对稳定的形态组成,而沉积物受到人为污染之后,重金属的前3种形态即可提取态含量明显增加,其生物有效性增大,容易释放造成二次污染,由此可判断重金属的人为污染程度<sup>[23-24]</sup>.残渣态主要赋存于矿物晶格中,只有在风化过程才能释放,难以被生物吸收利用,一般认为对环境是安全的<sup>[25]</sup>.娄山河表层沉积物中重金属的酸可溶解态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)等4种形态的分布见图2,其统计构成如表2所示.



图2 娄山河表层沉积物重金属形态含量分布百分比

Fig.2 Distribution of various fractions of heavy metals in surface sediments of the Loushan River

長2 娄山河表层沉积物重金属形	态分布	
-----------------	-----	--

Table 2	Speciation distribution of neavy metals in surface sediments of the Lousnan River
 A 141	

赋存形态 Speciation distribution	参数 Parameter	Cu	As	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni
	平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	5.97	0.24	12.26	78.91	0.60	13.50	12.87
F1	变异系数/%	160.62	45.53	99.44	69.74	47.35	201.26	121.49
	百分比均值/%	1.13	1.53	3.89	17.52	48.61	1.88	21.86
	平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	12.06	0.49	68.05	121.62	0.29	38.14	10.50
F2	变异系数/%	101.91	90.64	90.93	83.59	58.76	167.54	117.11
	百分比均值/%	2.29	3.15	21.61	27.00	23.31	5.31	17.82
	平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	418.42	1.21	105.30	107.45	0.24	434.87	11.03
F3	变异系数/%	139.78	53.91	48.87	120.44	52.64	131.31	95.35
	百分比均值/%	79.45	7.74	33.44	23.85	19.14	60.57	18.73
	平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	90.21	13.66	129.33	142.52	0.11	231.51	24.49
F4	变异系数/%	60.03	58.22	63.46	46.48	30.45	95.56	31.09
	百分比均值/%	17.13	87.58	41.06	31.64	8.94	32.24	41.59

由图 2 可知,不同采样点表层沉积物中 7 种重金属的形态特征各异.As、Ni 以残渣态为主要赋存形态,分别占总量的 76.18%—95.19%和 23.72%—79.62%,其稳定性最高,生态风险较低.Cu、Cr 以可氧化

态和残渣态二者为主要赋存形态,两者之和分别占总量的80.17%—99.53%和88.19%—99.48%,这2种 元素易与沉积物中的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.可氧化态重金属是反 映水生生物活动及人类排放富含有机物污水作用的结果,沉积物中这种形态存在的重金属是相对稳定 的,但在强氧化条件下,可形成迁移能力更高的价态进入水体<sup>[26]</sup>.Pb、Zn在不同采样点位主要赋存形态 的差异性较大,多数点位以残渣态为主.Cd 以酸可溶解态为主要赋存形态,占总量的24.02%—66.98%. 酸可提取态对环境变化最敏感,在酸性和中性条件下即可释放出来,可以直接被生物利用,环境风险 较大.

由表2可知,除Cd、Ni外,其他重金属的酸可溶解态比例在4种形态中均为最低.重金属可提取态 的大小顺序为:Cd>Cu>Zn>Cr>Pb>Ni>As.Cd、Cu的可提取态含量较高,分别为总量的84.74%— 93.74%, 36.95%—89.20%, 除 As 外, 其余元素的可提取态含量均高于残渣态. 从变异系数看, 酸可溶解 态、可还原态和可氧化态的变异系数均较大,而残渣态的变异系数相对较小,由于人为污染的重金属主 要叠加在沉积物次生相中,因而次生相具有较强的空间分异<sup>[27]</sup>.

2.3 不同介质中重金属的相关性分析

表 3 列出了娄山河间隙水和表层沉积物中重金属之间的 Pearson 相关性分析结果.可以看出,间隙 水中 Cu 与 Ni、Pb 与 Zn 之间存在显著相关性 P<0.05,相关系数分别为 0.862、0.880.表层沉积物中 Cu 与 Cr、Ni之间存在显著正相关 P<0.01,表明三者之间相互影响可能具有相同的来源.由此可知,Cu 与 Ni 在 间隙水-表层沉积物的地球化学循环中起着重要作用.对同种重金属在不同介质中的含量也进行了相关 分析,Cu、Cr在间隙水和沉积物之间的相关系数分别为0.860和0.812(P<0.05),其他重金属在两相之 间未发现明显的相关性.这可能是由于河流体系中的微量重金属迁移不仅受到自身浓度的影响,还受到 其赋存化学形态以及 pH 值,氧化还原条件,有机物和微生物等环境条件的影响,影响因素复杂,从而导 致其变化规律性较差<sup>[28]</sup>.

	Table 5 Correl	ation matrix o	or neavy metals	in surface sedim	ents of the Lou	snan Kiver	
	Cu	As	Pb	Zn	Cd	Cr	Ni
Cu	1	-0.165	0.209	0.216	-0.713	0.694	0.862 *
As	-0.313	1	-0.583	-0.656	-0.384	0.037	-0.158
$^{\rm Pb}$	0.184	0.300	1	0.880 *	0.352	0.074	-0.105
Zn	0.156	-0.438	0.407	1	0.400	-0.191	0.121
$\operatorname{Cd}$	0.631	-0.511	0.525	0.537	1	-0.807	-0.612
Cr	0.958 **	-0.174	0.112	0.166	0.492	1	0.352
Ni	0.976 **	-0.441	0.274	0.305	0.754	0.895 *	1

**表 3** 娄山河沉积物间隙水、表层沉积物重金属总量间的相关分析<sup>1)</sup> . 1 .

C

1) 右上为间隙水中重金属的含量相关系数, 左下为沉积物中重金属的含量相关系数; \*为 P<0.05, \*\*为 P<0.01.

### 2.4 表层沉积物重金属风险评价

#### 2.4.1 风险评价编码法

风险评价编码法(RAC)将重金属中可交换态和碳酸盐结合态(酸可溶解态,F1)所占总量比例分为 5个等级<sup>[29]</sup>,见表 4.沉积物中重金属的 RAC 风险指数如图 3 所示.Cu,0.14%—4.99%;As,0.84%— 2.04%; Pb, 0.03%—8.77%; Zn, 3.79%—31.67%; Cd, 24.02%—66.98%; Cr, 0.07%—3.51%; Ni, 4.92%— 31.45%.其中,Cu、As、Pb和Cr处无风险到低风险级,一半采样点Cu、Cr处于无风险水平,大部分采样点 As、Pb 处于低风险级;Zn、Ni 处于低风险到高风险级;除S5 点处中等风险外,其余采样点 Cd 处于高风 险到极高风险等级.虽然重金属总量在 S2 点达最大值,但由于 Zn、Cd 分别在 S6 点处于高和极高风险 级,致使 S6 点风险水平高于其余采样点.除 S6 点外,上游 S1、S2 采样点的风险水平略高于下游.

由于 RAC 仅强调重金属的赋存形态及其在总量中所占比例<sup>[30]</sup>,若不考虑各元素的绝对含量及毒 性等因素,单从重金属形态的生物有效性来看,娄山河表层沉积物重金属对环境构成的风险排序为: Cd>Zn>Ni>Pb>Cu>As>Cr.沉积物中Cd以较大比例存在于酸可溶解态中,这与国内多条河流沉积物重 金属的风险评价结果一致[31-32],需格外引起关注.

	表4 风险讨	平价编码法的等	等级标准		
	Table 4	Grade standard o	of RAC		
风险等级	无风险	低风险	中等风险	高风险	极高风险
Risk grade	Extremely low risk	Low risk	Medium risk	High risk	Extremely high risk
可交换态和碳酸盐结合态百分比	<1%	1%—10%	11%—30%	31%-50%	>50%

#### 2.4.2 潜在生态风险指数法

本研究以青岛市土壤重金属元素背景值作为参比值,按照公式(1)、(2)和(3)计算7种重金属的潜在生态风险系数(*E*<sup>i</sup><sub>r</sub>)和潜在生态风险指数(RI).根据6个采样点的重金属平均*E*<sup>i</sup><sub>r</sub>值,沉积物中重金属的生态风险从高到低依次为:Cd>Cu>Cr>Pb>As>Ni>Zn(图4).Cd、Cu是娄山河表层沉积物的主要风险来源,其生态风险系数对潜在风险指数的贡献达73.94%,其余5种重金属对潜在生态风险指数的平均贡献仅占26.06%.



根据重金属 *E*<sup>i</sup><sub>r</sub>和 RI 值与风险程度的关系<sup>[33]</sup>(表 5),对娄山河表层沉积物中 7 种重金属的生态风险做了初步评价.Zn 在所有采样点的 *E*<sup>i</sup><sub>r</sub>均小于 40,为低生态风险(略);Cu 的 *E*<sup>i</sup><sub>r</sub>介于 17.78—569.78,平均值为 223.03,S1、S2 有极强生态风险;As 的 *E*<sup>i</sup><sub>r</sub>介于 14.35—80.96,平均值为 44.41,S5 有强生态风险;Pb 的 *E*<sup>i</sup><sub>r</sub>介于 33.01—63.07,平均值为 50.11,除 S3 外均有中等生态风险;Cd 的 *E*<sup>i</sup><sub>r</sub>介于 120.10—417.10,平均值为 282.21,S2、S5、S6 有极强生态;Cr 的 *E*<sup>i</sup><sub>r</sub>介于 5.81—126.45,平均值为 51.28,S1、S2 有强生态风险;Ni 的 *E*<sup>i</sup><sub>r</sub>介于 7.40—52.87,平均值为 25.49,S2 点有中等生态风险.虽然沉积物中 Cd 的浓度较低,但其潜在生态风险却最高,需要引起关注.各采样点 7 种重金属的 RI 值介于 199.40—1249.93 之间,平均 RI 值为 657.16,其中 S3 有中等生态风险,其余采样点有强到极强生态风险.这与王贵等<sup>[22]</sup>对娄山河口 表层沉积物所得风险评价结果一致,即主要重金属污染物是 Cd,RI 值变化表明沉积物中重金属的污染 有加重趋势.

	Table 5Po	tential ec	ological risk	assessment	t of heavy r	netals in su	ırface sedir	nents of the I	oushan Riv	er
$E^i$	生态风险 Ecological -			所占比例 P	ercentage/%			– RI	生态风险 Ecological	所占比例
r	risk	Cu	As	Pb	Cd	Cr	Ni		risk	Percentage/%
<40	低	33.3	66.7	16.7	0.0	66.7	83.3	<110	低	0.0
40—80	中等	16.7	16.7	83.3	0.0	0.0	16.7	110-220	中等	16.7
80—160	强	16.7	16.7	0.0	16.7	33.3	0.0	220-440	强	16.7
160—320	很强	0.0	0.0	0.0	33.3	0.0	0.0	>440	极强	66.7
>320	极强	33.3	0.0	0.0	50.0	0.0	0.0			

表 5 娄山河表层沉积物重金属潜在生态风险评价

35 卷

针对娄山河表层沉积物重金属的环境风险,RAC 与潜在生态风险指数法的评价结果有较大出入.具体而言,RAC 评定的重金属潜在风险排序为:Cd>Zn>Ni>Pb>Cu>As>Cr,前 3 种重金属均有采样点位具有高及以上生态风险;而潜在生态风险指数法给出的风险排序为:Cd>Cu>As>Ni>Pb>As>Ni>Zn,其中 Cd、Cu 2 种重金属均有采样点位处于极强生态风险2 种方法均以 Cd 为最大风险物质,但对其余 6 种重金属的风险认定则存在较大差异.其中,RAC 评定 Zn 处于低到高风险级,但 Zn 是多数生物体内本身存在的元素,毒性较低,即使生物有效态浓度高,对其造成的有害效应亦有限;潜在生态风险指数法评定 Cu 对 RI 的贡献率仅次于 Cd,但经 RAC 分析,Cu 在沉积物中主要以可氧化态和残渣态为主要赋存形态,生物有效性较低,基本不存在生态危害.究其原因,笔者认为这与 2 种方法的评价原理与判别原则有关. 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的重要性,而没有考虑该重金属元素的绝对量,且生物有效性并不能等同其生物毒性;潜在生态风险指数法同时考虑沉积物中不同重金属的含量、生物毒性,同时结合背景值的空间异质性,能反映重金属对环境生物的危害,是评价沉积物重金属生态风险的常用方法,但该方法未考虑沉积物中重金属赋存形态对生物可利用性的影响.因此,在进行沉积物中重金属的污染风险评价时,兼顾重金属元素含量与形态分布影响极为必要,本研究通过 2 种评价方法的交叉互补能更客观地评价娄山河表层沉积物重金属的环境风险.

## 3 结论(Conclusion)

(1)娄山河表层沉积物间隙水中重金属的浓度整体较低,变化趋势呈现出 Zn>Ni>Cr>As>Pb>Cu>Cd,间隙水中 Cr、Pb 存在采样点可能对水生态系统产生急性或慢性毒性.沉积物中重金属含量均超过青岛市土壤环境背景值,呈现显著的累积效应,平均含量排序为 Cr>Cu>Zn>Pb>Ni>As>Cd.

(2) 在形态分布上,表层沉积物中 As、Ni 主要赋存于残渣态,Cu、Cr 主要赋存于可氧化态和残渣态, Pb、Zn 在多数点位以残渣态为主,Cd 以酸可溶解态为主要赋存形态.除 Cd、Ni 外,其他重金属酸可溶解 态比例在4形态中均为最低.除 As 外,其余元素的可提取态含量高于残渣态,有较高的二次释放潜力.

(3) RAC 评价结果表明,表层沉积物中 Cu、As、Pb 和 Cr 处于无风险到低风险级, Zn、Ni 处于低风险 到高风险级,Cd 以高风险和极高风险级为主.单从重金属形态的生物有效性来评价,娄山河表层沉积物 对环境构成的风险排序为:Cd>Zn>Ni>Pb>Cu>As>Cr.

(4)潜在生态风险指数评价结果表明,Zn为低生态风险,其余重金属均存在采样点处于中等及以上 生态风险,Cd、Cu是娄山河表层沉积物的主要风险来源.RI结果表明,除S3有中等生态风险外,其余采 样点有强到极强生态风险.

#### 参考文献

- [1] 张彦,卢学强,刘红磊,等. 渤海湾天津段表层沉积物重金属分布特征及其来源解析[J]. 环境科学研究, 2014, 27(6): 608-614.
   ZHANG Y, LU X Q, LIU H L, et al. Distribution characteristics and source identification of heavy metals in surface sediments of Bohai Bay near Tianjin[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(6): 608-614(in Chinese).
- [2] CHEN C W, KAO C M, CHEN C F, et al. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan [J]. Chemosphere, 2007, 66(8): 1431-1440.
- [3] MCCREADY S, BIRCH G F, LONG E R. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity: A chemical dataset for evaluating sediment quality guidelines[J]. Environmental international, 2006, 32(4): 455-465.
- [4] SALOMONS W, STIGLIANI W M. Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses [M]. Springer-Verlag, 1995, 331-343.
- [5] 曹会聪, 王金达, 张学林. 吉林黑土中 Cd, Pb, As 的空间分布及潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2007, 27(1): 89-92.
   CAO H C, WANG J D, ZHANG X L. Spatial distribution and potential ecological risk of Cd, Pb, As in Jilin black soil [J]. China Environmental Science, 2007, 27(1): 89-92(in Chinese).
- [6] HUANG X F, HU J W, LI C X, et al. Heavy-metal pollution and potential ecological risk assessment of sediments from Baihua Lake, Guizhou, P.R. China[J]. International Journal of Environmental Health Research, 2009, 19(6): 405-419.
- [7] LEWIS M A, DANIELS C B, MOORE J C, et al. Potential genotoxicity of wastewater-contaminated pore waters with comparison to sediment toxicity and macrobenthic community composition [J]. Environmental Toxicology, 2002, 17(1): 63-73.
- [8] TALAUE-MCMANUS L, SMITH S V, BUDDEMEIER R W, et al. Biophysical and socio-economic assessments of the coastal zone: The

LOICZ approach [J]. Ocean and Coastal Management, 2003, 46(3-4): 323-333.

- [9] 袁浩,王雨春,顾尚义,等. 黄河水系沉积物重金属赋存形态及污染特征[J]. 生态学杂志, 27(11): 1966-1971.
   YUAN H, WANG Y C, GU S Y, et al. Chemical forms and pollution characteristics of heavy metals in Yellow River sediments [J]. Chinese Journal of Ecology, 2008, 27(11): 1966-1971(in Chinese).
- [10] 董贺平, 邹建军, 李广雪, 等. 胶州湾西北部沉积物中重金属元素分布特征及评价[J]. 海洋地质动态, 2007, 23(8): 4-9. Dong H P, ZOU J P, LI G X, et al. Distribution and evaluation of heavy metals in sediments in northwest of Jiaozhou bay[J]. Marine Geology Letters, 2007, 23(8): 4-9(in Chinese).
- [11] 张婧,孙英兰. 胶州湾娄山河口海域制碱白泥治理方法初探[J]. 海洋湖沼通报, 2007, 3: 120-126 ZHANG J, SUN Y L. Discussion on controlling method of soda wastemud in the Loushan River estuary, Jiaozhou Bay, Qingdao [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2007, 3: 120-126(in Chinese).
- [12] PARDO R, HELENA B A, CAZURROA C, et al. Application of two-and three-way principal component analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the BCR procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 523(1): 125-132.
- [13] 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.
   Wang M Y, Zhang L, Oin Y W, et al. Speciation of heavy metals in sediments from Xiang River and analysis of their environmental factors

Wang M Y, Zhang L, Qin Y W, et al. Speciation of heavy metals in sediments from Xiang River and analysis of their environmental factors [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(11): 2447-2458(in Chinese).

- [14] 刘宗平.环境重金属污染物的生物有效性[J]. 生态学报, 2005, 25(2): 273-278.
   LIU Z P. The bioactivity of environment heavy metal pollutants in the vicinity of nonferrous metal smelters[J]. Acta Ecological Sinica, 2005, 25(2): 273-278(in Chinese).
- [15] HUANG H J, YUAN X Z, ZENG G, et al. Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards in liquefaction residues of sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(22): 10346-10351.
- [16] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [17] SARAEE K R E, ABDI M R, NAGHAVI K, et al. Distribution of heavy metals in surface sediments from the South China Sea ecosystem, Malaysia [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 183(1-4): 545-554.
- [18] 朱磊, 贾永刚, 潘玉英. 青岛北站规划区原场地表层土壤重金属污染研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3663-3668.
   ZHU L, JIA Y G, PAN Y Y, et al. Study on pollution evaluation of heavy metal in surface soil of the original site of Qingdao north station
   [J]. Environmental Science, 2013, 34(9): 3663-3668(in Chinese).
- [19] USEPA. National Recommended Water Quality Criteria [EB/OL]. [2014-12-03] http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/ criteria/current/index.cfm.
- [20] 周家义, 潜琬英, 顾郁翘, 等. 海洋环境地球化学——W. 胶州湾娄山河口海域铬迁移转化规律研究[J]. 环境科学学报, 1984, 4 (2): 165-178.

ZHOU J Y, QIAN W Y, GU Y Q, et al. Marine environmental geochemisty--IV. Reduction of Cr(VI) to Cr(III) and transfer of Chromium in Loushan estuary, Jiaozhou Bay[J]. Acta Science Circumstantiae, 1984, 4(2): 165-178(in Chinese).

- [21] 李玉. 胶州湾主要重金属和有机污染物的分布及特征研究[D]. 青岛:中国科学院海洋研究所, 2005.
   LI Y. Study on the distribution and characteristics of main heavy metals and organic pollutants of Jiaozhou Bay[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2005 (in Chinese)
- [22] 王贵,姚德. 胶州湾东岸表层沉积物重金属污染研究[J]. 内蒙古石油化工, 2005, 31(7): 1-3.
   WANG G, YAO D. The assessment of heavy metal pollution for the sediments of Jiaozhou Bay [J]. Acta petrochemical industry of Neimenggu, 2005, 31(7): 1-3(in Chinese).
- [23] CHEN S Y, LIN J G. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH [J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 1093-1102.
- [24] 刘峰,胡继伟,吴迪,等. 基于形态学分析红枫湖沉积物中重金属的分布特征及污染评价[J]. 环境化学, 2011, 30(2): 440-446.
   HIU F, HU J W, WU D, et al. Speciation characteristics and risk assessment of heavy metals in sediments from Hongfeng Lake, Guizhou Province[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(2): 440-446(in Chinese).
- [25] 陈敬安,万国江. 洱海沉积物重金属地球化学相及其污染历史研究[J]. 地质地球化学,1998,26(2):1-8. CHEN J A, WAN G J. Geochemical phases and pollution history of heavy metals in sediments of Lake Erhai[J]. Geology-Geochemistry, 1998, 26(2):1-8(in Chinese).
- [26] 周怀东,袁浩,王雨春,等. 长江水系沉积物中重金属的赋存形态[J]. 环境化学,2008,27(4):515-519. ZHOU H D, Y H, WANG C Y, et al. The chemical speciation of heavy metals in sediments from Yangze Basin[J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(4):515-519(in Chinese).
- [27] 陈春霄,姜霞,战玉柱,等.太湖表层沉积物中重金属形态分布及其潜在生态风险分析[J].中国环境科学,2011,31(11): 1842-1848.
   CHEN C X, JIANG X, ZHAN Y Z, et al. Speciation distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Taihu Lake [J]. China Environmental Science, 2011, 31(11): 1842-1848(in Chinese).

[28]	田林锋, 胡继伟, 秦樊鑫, 等. 重金属元素在贵州红枫湖水体中的分布特征[J]. 中国环境科学, 2011, 31(3): 481-489.
	TIAN L F, HU J W, QIN F X, et al. Distribution of heavy metal elements in the water body from Lake Hongfeng[J]. China Environmental
	Science, 2011, 31(3): 481-489(in Chinese).

- [29] 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. DONG L H, LI Y N, CHANG S Y, ea al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments[J]. Journal of Tianjin University, 2009, 42(12): 1112-1117(in Chinese).
- [30] 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.
   ZHAO J L, YING G G, WEI D B, et al. Ecological risk assessment methodology of toxic pollutants in surface water and sediments: A
- Review[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(6): 577-588(in Chinese).
  [31] 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.
- [32] 李珊珊,单保庆,张洪. 滏阳河表层沉积物重金属的赋存形态研究[J].环境化学,2013,32(11):2016-2023.
   LI S S, SHAN B Q, ZHANG H. Heavy metal speciation in the surface sediments of Fuyang River[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32 (11):2016-2023.
- [33] 方明, 吴友军, 刘红, 等. 长江口沉积物重金属的分布、来源及潜在生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2013, 33(2): 563-569.
   FANG M, WU Y J, LIU H, et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of the Yangtze River estuary[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(2): 563-569.