湘江沉积物重金属生态风险及释放通量研究

钟 宇[1],付广义[1*],向仁军[1],杨 麒[2],姚福兵[2],高 翔[2],陈才丽[1],许友泽[1],刘 湛[1],曾光明[2] (1.湖南省环境保护科学研究院,水污染控制技术湖南省重点实验室,湖南 长沙 410004；2.湖南大学环境科学与工程学院,湖南 长沙 410082)

摘要：以湘江石峰大桥至马家河大桥区段的湘江沉积物作为研究对象,通过采集该区段表层沉积物样品,利用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)和原子吸收分光光度计测定 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Mn、As 和 Hg 的含量和赋存形态.结果表明,Cd 和 As 的平均含量均超过土壤环境质量标准(GB15618-1995)三级标准限值,Mn 平均含量超过我国土壤元素背景值(583mg/kg).采用 Hakanson 潜在生态危害指数法评价沉积物中重金属生态风险,表明 5 个采样点中有 4 个采样点潜在生态危害综合指数均超过 600,属于很强生态危害程度.最后通过连续实验研究了不同流速、不同 pH 值对沉积物中 Cu、Zn、Cd 以及 Mn 释放规律的影响,结果表明,增大水流速度、降低上覆水体 pH 值均可促进沉积物中重金属的释放,实验还发现 4 种重金属的释放通量都比较小,其中释放通量最大的 Mn 为 7.50 μg/(g·d),沉积物中重金属向水环境的释放是一个缓慢、长期的过程.

关键词：湘江沉积物；重金属；生态风险；释放规律；释放通量

中图分类号：X522 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2018)10-3933-08

The ecological risk assessment and releasing flux estimation of heavy metal in the Xiangjiang River sediments. ZHONG Yu[1], FU Guang-yi[1*], XIANG Ren-jun[1], YANG Qi[2], YAO Fu-bing[2], GAO Xiang[2], CHEN Cai-li[1], XU You-ze[1], LIU Zhan[1], ZENG Guang-ming[2] (1.Hunan Key Laboratory of Water Pollution Control Technology, Hunan Research Academy of Environment Science, Changsha 410004, China；2.College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China). *China Environmental Science*, 2018,38(10)：3933~3940

Abstract：In this research, the Xiangjiang River areas from the Shifeng bridge to the Majiahe bridge were selected as study areas to assess the ecological risk and release amount of heavy metals in the surface sediments of the Xiangjiang River, Hunan Province, China. A sum of five surface sediment samples were collected, then the total contents and the specific chemical forms of Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Mn、As and Hg in these samples were measured by the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atom absorption spectrophotometer (AAS). Results showed that the average contents of Cd and As in sediments were higher than the standard of class III of National Soil Environmental Quality Standard (GB15618-1995). Moreover, the Hakanson ecological risk index was adopted to assess the potential ecological risk of heavy metals in the surface sediments. The results showed that the comprehensive indexes of potential ecological risks (RI) for four sediment samples were higher then 600, suggesting that the Xiangjiang River has been suffered high ecological hazards. Finally, continuous experiments were carried out to study the effect of flow rate and initial pH values on the heavy metals release from sediments. The results showed that the increased flow rate and the decreased initial pH could promote the release of heavy metals in sediments, while the release amount of four heavy metals were too small and the largest release amount of Mn was 7.50μg/(g·d). It suggested that the release of heavy metals in the sediments into the water environment was a slow and long-term process.

Key words：Xiangjiang River sediments；heavy metals；ecological risk；release rule；release amount

湘江是长江七大支流之一,也是洞庭湖水系最大的河流,既是湖南省最主要的饮用水源地,又是沿江城市重要的纳污水体.湘江吸纳了沿线金属开采冶炼企业长期排放的含重金属废水,致使排入湘江的重金属总量一度占到全省的 70%,威胁着流域 4000 万人口的饮用水安全.在经历了十几年的重金属污染治理,近年来重金属废水入河量大大减少,湘江水质有了明显的改善.当外源重金属污染得到控制之后,多年沉积于霞湾港、铜塘港及该区段的重金属成为湘江重金属污染的重要源头[1-2].随着水体环境条件发生变化,汇集在沉积物中的重金属会再次释放,使水体中重金属含量提升,水质下降[3].可见,水系沉积物是湘江水体重金属污染的“源”和“汇”,是造成水体重金属污染发生的重要缘由[4-5];另一方面,沉积物作为水中重金属的重要归宿地又是底栖生物的主要生活场所和食物来源,从而导致了重金属

收稿日期：2018-03-25

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51709104,21806034);国家“十一五”水专项(2009ZX07212-001-07);湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ3148)

* 责任作者, 助理研究员, fuguangyi107@aliyun.com

间接或直接进入食物链,危及人类健康和生态环境.因此,国内外学者逐渐重视湘江水环境中沉积物重金属来源以及生态风险的研究.研究表明,湘江流域的土壤和沉积物主要受到 Cd、Cu、Pb 和 Zn 等污染,且具有很高的潜在生态风险[1,6-7];关小敏[8]分析了湘江长株潭段 Cd、Hg、As、Cr、Pb、Cu、Zn 的沿程变化特征,认为重金属主要来源于工业污染和岩石的自然风化与腐蚀.综上所述,目前针对湘江典型区段底泥沉积物的研究主要集中在重金属污染的生态风险评价和来源解析方面, 对于沉积物重金属在自然条件下的释放规律和释放通量研究不足.

因此,本研究采集了湘江石峰大桥至马家河大桥区段清水塘区域 5 个断面的沉积物样品,分析测定了沉积物样品中的 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Mn、As 和 Hg 的重金属含量和赋存形态;评估了沉积物中重金属污染程度和潜在生态风险;并利用自主设计的装置,模拟了自然条件下不同流速、不同 pH 值条件对重金属释放的影响,解析了沉积物中重金属释放规律并估算了重金属 Cu、Zn、Cd 以及 Mn 的释放通量,为制定湘江流域重金属的环境容量和沉积物原位生态修复提供科学依据和数据支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

表 1 湘江底泥沉积物样品采样点分布

Table 1 The distribution of five sampling points in Xiangang River sediments

采样编号	采样标志物	采样点经度(°E)	采样点纬度(°N)
A	石峰大桥	113.107301	27.856671
B	庞家屋场	113.08982	27.860743
C	马家河监测站	113.053385	27.856016
D	马家河大桥上游 1200m	113.042677	27.8495
E	马家河大桥下游 1200m	113.037359	27.844645

本研究选择了湘江石峰大桥至马家河大桥区段的清水塘区域作为采样区,利用抓斗式底泥采样器采集湘江近岸 5 个典型重金属污染断面的沉积物样品,具体采样点分布如表 1 所示.每个断面采集表层沉积物(0~5cm)3 份,均匀混合后装入灭菌自封袋,带回实验室保存于 4℃冰箱.实验使用前,去除石块、贝壳及动植物残体等杂质;进行理化性质分析前,经过自然风干,研磨过 100 目筛,装聚乙烯自封袋保存备用.实验需要用的水样采自石峰大桥(A)附近的湘江水体,实验用超纯水由密理博超纯水机制取(Mili-Q,美国).各重金属标准样品采购于国家标准物质中心,其他辅助试剂均为分析纯.

1.2 实验装置与实验方法

本实验采用自主设计的沉积物重金属释放模拟装置,如图 1 所示.装置主要由环形水槽、多功能水质分析仪、搅拌器、蠕动泵和回流管组成.环形水槽底面积 6.2m^2 (其中,外圆直径 0.9m,内圆直径 0.5m).当模拟沉积物重金属释放实验时,将采集的沉积物加入环形水槽,并平铺,加入量达到环形水槽有效高度的 2cm.实验采集的湘江水样作为重金属释放实验的上覆水体,以内槽作为水样缓冲槽,需要调节上覆水体初始 pH 值时,加 0.1mol/L 的 HCl 和 0.1mol/L 的 NaOH 到缓冲槽中,达到设定条件后再加入环形水槽中,直到设定的有效水深高度 3cm.

当进行不同流速实验时,根据湘江枯水和丰水期的流速(前期测定的流速范围为 0.829~1.144m/s)设定环形水道中水体流速为 0.6,0.9,1.2m/s;当进行不同 pH 值实验时,通过缓冲槽调节水样 pH 值分别为 6.0,7.9,9.0,泵入到环形水道中,固定环形水道中的水体流速为 0.9m/s.通过取样口在固定的时间采集上覆水样,在温度为(25±1)℃的条件下,连续实验 1 个月,离心取上清液储存于 10mL 比色管中,置于冰箱冷藏,待测.

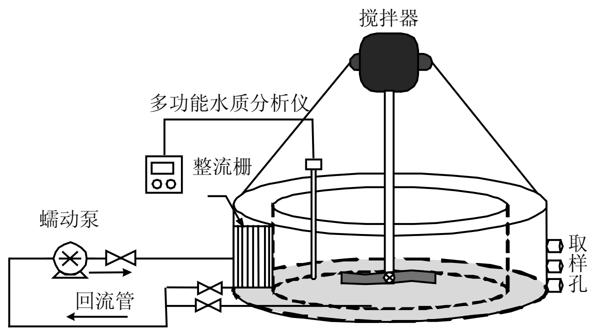


图 1 湘江沉积物重金属释放模拟装置

Fig.1 A schematic view of sediment pollutants release system

沉积物中重金属的污染评价采用瑞典学者 Hakanson[10]提出的潜在生态风险指数(RI)法进行评

价,该方法不仅综合考虑了沉积物中污染物类别、含量、毒性水平和水体对重金属污染的敏感性,还反映了沉积物中重金属对环境的潜在生态风险程度.被广泛用于评价水系沉积物中污染物的潜在生态风险,计算方法为:

$$\mathrm{RI}=\sum_{i=1}^{n}E_r^i=\sum_{i=1}^{n}T_r^i\times C_r^i=\sum_{i=1}^{n}T_r^i\times\frac{C_i}{C_n^i} \qquad (1)$$

式中:RI 为沉积物中多种重金属元素的综合潜在生态风险指数;E^i_r 是单个重金属 i 的潜在生态风险系数;C^i 为沉积物中重金属 i 的实测值,mg/kg;C^i_n 为沉积物中重金属 i 的背景值;mg/kg,为方便同类研究结果间比较;C^i_n采用 Hakanson 提出的工业化前全球土壤(沉积物)最高背景值(Cu=30、Pb=25、Zn=80、Cd=0.5、Cr=60、As=15、Hg=0.25,其中,Mn 采用中国 A 层土壤元素背景值的算术平均值 Mn=583mg/kg[11]);T^i_r 为重金属 i 的毒性响应系数,反映重金属的毒性水平和生物对重金属污染的敏感程度,本研究采用众多学者[10,12]研究报道的毒性系数推荐值(Cu=Pb=5、Zn= Mn=1、Cd=30、Cr=2、As=10、Hg=40)替代毒性响应系数.重金属的潜在生态风险分级标准见表 2[13].

表 2　沉积物中重金属生态危害程度与分级标准

Table 2　The heavy metals of ecological risk index and grades of risk intensity in sediments

E^i	单因子污染物潜在生态风险程度	RI	总的潜在生态风险程度
E^i<40	轻微	RI<150	轻微
40≤E^i<80	中等	150≤RI<300	中等
80≤E^i<160	强	300≤RI<600	强
160≤E^i<320	很强	RI≥600	很强
E^i≥320	极强		

1.3　理化特征分析

沉积物经过四酸法(HNO_3+HF+$HClO_4$+HCl)消解后,Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Mn、As 和 Hg 等 8 种重金属浓度采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS Agilent 7700x,美国)测定.沉积物中重金属形态采用 Tessier 等[14]提出的分级提取方法分析,共分为 5 个形态:可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态以及残渣态,浸出液中重金属浓度采用原子吸收分光光度计(Agilent3510,美国)分析测定;pH 值用酸度计(梅特勒-托利马 FE20,瑞士)测定.重金属浓度分析均重复进行 3 次,以提高精确度和减小随机误差,实验数据采用 Excel 2010 和 Origin 8.0 软件进行处理和作图分析.

2　结果与讨论

2.1　沉积物重金属含量及形态分析

目前我国和世界上许多国家(地区)尚未建立底泥沉积物环境质量标准,但均制订了符合本国、本地区情况的土壤质量控制指标,欧美国家通常将污染底泥疏浚控制值定为低于土壤污染物最高允许浓度[15].本研究中,研究区域重金属浓度与土壤环境质量的三级标准相比较,研究区域中沉积物的 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Mn、As 和 Hg 的平均含量如表 3 所示.从表中可知,沉积物样品的 pH 值在 7.4~8.1 之间,这应该与湘江水体偏碱性有关.重金属 Cu 和 Pb 含量的变化范围分别是 41.2~75.9mg/kg 和 60.7~113mg/kg,Cr 和 Hg 含量的变化范围分别是 83.4~122mg/kg 和 0.287~0.608mg/kg,这 4 种重金属含量均未超过《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)[16]中的三级标准值.沉积物中 Zn 含量的变化范围是 246~755mg/kg,有 3 个采样点(B、C、D)的 Zn 含量超过土壤环境质量的三级标准中规定的限值[16],这很可能与该区域锌冶炼企业废水排放有关[6].Cd 和 As 含量的变化范围分别是 5.88~15.4mg/kg 和 60.1~121mg/kg,5 个采样点的 Cd、As 含量均超过土壤环境质量的三级标准[16],表明 Cd 和 As 污染物含量处于很高的污染水平,如果 Cd 和 As 等重金属通过饮水或食物链进入人体,将使人急性或慢性中毒,并可诱发各种疾病[17].Mn 含量的变化范围是 1024~1881mg/kg,最高值出现在 E 采样点,由于《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)[16]中缺少 Mn 的标准值,此处参考中国 A 层土壤元素背景值的算术平均值 583mg/kg[11],5 个采样点的 Mn 含量均超过土壤背景值,这与采样点周边工业区长期以来向湘江排放大量重金属废水有关[18].

将上述采样点的 Pb、Zn、Cd、Cr、As 和 Hg 重金属值与 2010 年 8 月国家“十一五”水专项采集相同区域(课题编号:2009ZX07212-001-07)的重金属值相对比,如表 4 所示.结果表明除了重金属 Zn 略有上升外,Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 均有下降,其中,Hg

浓度下降幅度为 97%,Pb 浓度下降接近 43%.这表明,随着湘江重金属污染综合整治工作的推进以及水体的自然净化降解,沉积物重金属浓度逐渐下降,沉积物环境质量得到逐步的改善.

表 3 湘江沉积物中重金属含量分布

Table 3 The heavy metal content in Xiangjiang River sediments

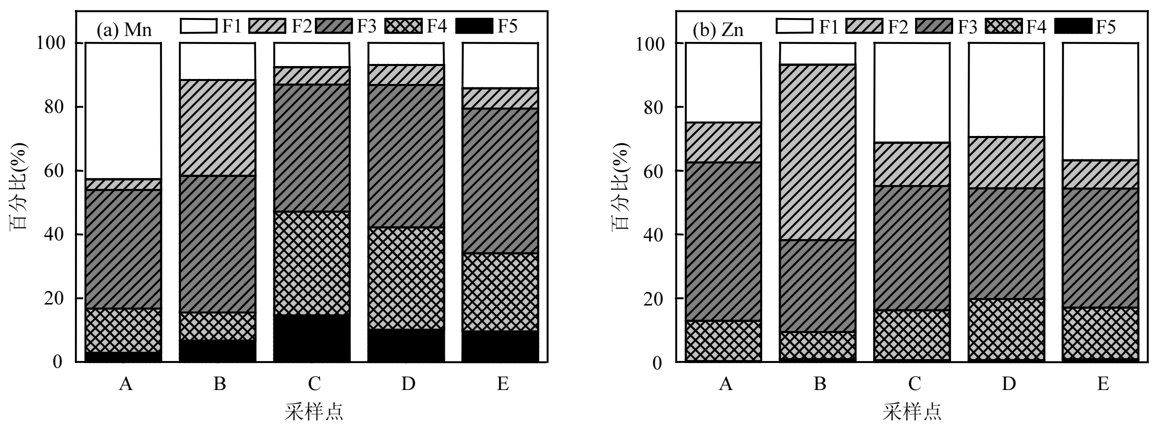
采样点编号	pH 值	重金属种类及浓度(mg/kg)							
		Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Mn	As	Hg
A	7.4	41.2	60.7	246	5.88	87.2	1862	60.1	0.287
B	7.8	75.1	99.2	570	9.97	106	1801	121	0.455
C	7.9	63.3	96.7	588	11.7	83.4	1024	119	0.411
D	8.1	75.9	113.0	755	15.4	122	1464	109	0.608
E	7.4	57.3	93.9	427	9.56	104	1881	116	0.502
平均值	7.7	62.56	92.70	517.20	10.50	100.52	1606.40	105.02	0.45
最小值	8.1	41.2	60.7	246	5.88	83.4	1024	60.1	0.287
最大值	7.4	75.9	113.0	755	15.4	122	1881	121	0.608
标准差	0.3	12.8	17.3	170.9	3.1	13.9	328.1	22.8	0.1
GB15618-1995 三级标准值	>6.5	≤400	≤500	≤500	≤1.0	≤400	583	≤40	≤1.5

表 4 同区域历史沉积物重金属浓度测定数据(2010 年 8 月)

Table 4 The historical heavy metal data from the same section in Xiangjiang River sediments

历史采样点	重金属种类及浓度(mg/kg)					
	Pb	Zn	Cd	Cr	As	Hg
A_0	109	328	15.7	83	60	12.5
B_0	137	360	28.7	129	231	8.75
C_0	165	341	7.1	112	94	32.5
D_0	227	508	7.6	164	24	17.5
E_0	172	513	6.1	147	864	37.5
平均值	162	410	13.04	127	254.6	21.75
最小值	109	328	6.1	83	24	8.75
最大值	227	513	28.7	164	864	37.5
标准差	39.4	82.7	8.5	28.0	312.7	11.3

沉积物中重金属总量只是在数量上对污染情况进行描述,要对不同重金属污染特性进行研究,则需对重金属形态进行分析,以揭示各种重金属在沉积物中的存在状态、形态毒性以及可能产生的环境危害.本研究以采样点沉积物重金属含量较高的 Mn、Zn、Cd 和 Cu 为研究对象,分析这几种重金属赋存形态的含量.结果如图 2 所示.5 个采样点沉积物重金属 Mn 的赋存形态平均百分含量由高到低依次是:铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>残渣态>有机质态>可交换态,其中铁锰氧化态占比平均值最高(41.9%);5 个采样点 Zn 的赋存形态平均百分含量由高到低依次是:铁锰氧化物结合态>残渣态>有机质态>碳酸盐结合态>可交换态.沉积物重金属 Mn、Zn 的形态均以铁锰氧化物结合态为主,这是由于 Mn、Zn 与氧化物有较强的结合能力[19],铁锰氧化态的重金属较易浸出,属于不稳定态,因此沉积物中 Mn、Zn 活性不容忽视.



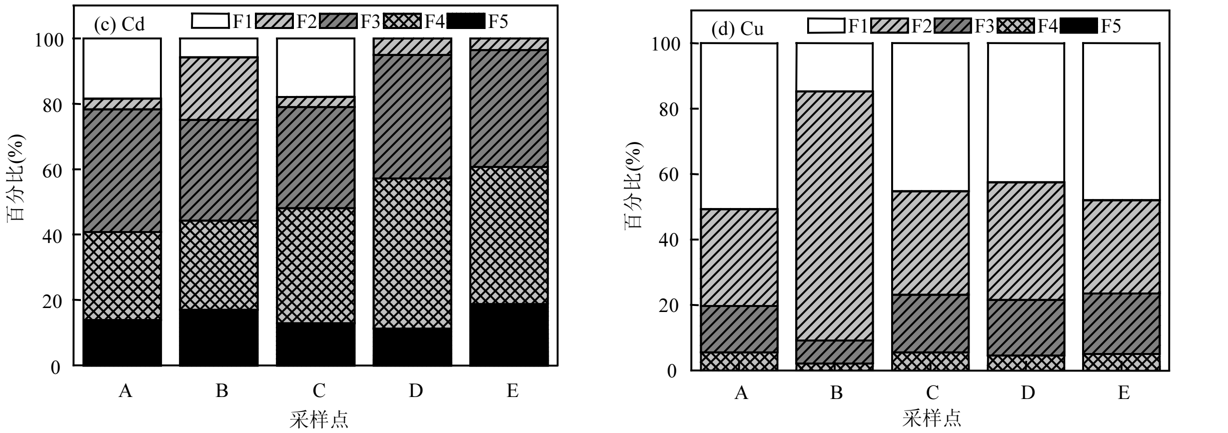


图 2　湘江沉积物重金属 Mn、Zn、Cd 和 Cu 的形态特征

Fig.2　The speciation characteristics of heavy metals in Xiangjiang River sediments

F1 表示残渣态, F2 表示有机质态, F3 表示 Fe、Mn 氧化态, F4 表示碳酸盐结合态, F5 表示可交换态

沉积物重金属 Cd 的赋存形态平均百分含量由高到低依次是:碳酸盐结合态(35.4%)>铁锰氧化物结合态(34.5%)>可交换态(14.8%)>残渣态(8.4%)>有机质态(6.8%),交换态和碳酸盐结合态重金属与沉积物结合较弱,最易被释放,有较大的可移动性.铁锰氧化态重金属在还原条件下易溶解释放,有机结合态重金属在氧化状态下易分解释放[20].Cu 的赋存形态平均百分含量由高到低依次是:有机质态>残渣态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>可交换态,Cu 的有机态占比最高,其平均值达 40.3%,Cu 在沉积物中易以岩屑、矿物颗粒等形式与有机质结合,且在氧化条件下易释放到溶液中[21].其潜在生态危害不可忽视.

2.2　沉积物重金属的生态风险评价

各采样点沉积物中重金属潜在生态风险指数计算结果列于表 5.从单项重金属的 E^i 角度分析,湘江沉积物中重金属 Cd 的 E^i 平均值是 630.12,远大于 320,属于极强生态危害程度,Cd 易与许多配位原子(S、Se、N)有机化合物组成中等稳定络合物,这类化合物具有较大的脂溶性、生物富集性和毒性,并能在水生生物体内蓄积[22].因此,湘江沉积物中 Cd 对水生生物和人体能够造成较大的危害[23].As、Hg 的 E^i 平均值分别为 70.01 和 72.42,属中等生态危害;Cu、Pb、Zn、Cr、Mn 的 E^i 平均值低于 40,属于轻微生态危害.以重金属潜在生态危害综合指数(RI)评价,5 个采样点的 RI 范围为 466.97~1145.21(平均值为 814.09),B、C、D、E 采样点均超过 600,属于很强生态危害程度,这主要是因为该区域内分布有株冶、株化、湘氮等 100 多家冶炼、化工企业,大量工业废水(含 Cd、Pb、Hg、Zn 等重金属)和生活污水通过霞湾港、老霞湾港及铜塘港工业废水汇入区,日积月累导致大量重金属在沉积物中积累,从而导致该区段沉积物中重金属对水域生态系统危害性强,本研究结果与多个重金属的潜在生态危害指数评价湘江长株谭段底泥重金属污染的结果一致[19],且强生态风险主要是由于人为污染排放所造成的,应该引起各环境监测和环境保护部门的关注.

表 5　湘江典型区段沉积物中重金属潜在生态风险评价结果

Table 5　Potential ecological risk assessment results of heavy metals in Xiangjiang River sediments

采样地点	重金属潜在生态危害系数(E^i)								综合指数 RI/污染等级
	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Mn	As	Hg	
A	6.87	12.14	3.08	352.80	2.91	3.19	40.07	45.92	466.97/强生态危害
B	12.52	19.84	7.12	598.20	3.53	3.09	80.67	72.80	797.77/很强生态危害
C	10.55	19.34	7.35	702.00	2.78	1.76	79.33	65.76	888.87/很强生态危害
D	12.65	22.60	9.44	924.00	4.07	2.51	72.67	97.28	1145.21/很强生态危害
E	9.55	18.78	5.34	573.60	3.47	3.23	77.33	80.32	771.61/很强生态危害
平均值	10.43	18.54	6.46	630.12	3.35	2.76	70.01	72.42	814.09/很强生态危害
标准差	2.1	3.5	2.1	185.8	0.5	0.6	15.2	16.9	−

2.3 沉积物重金属释放实验

2.3.1 不同流速的影响 设定流速在 0.6,0.9, 1.2m/s,温度控制在(25±1)℃,pH 值为(7.7±0.2),通过 30d 连续实验研究 3 种不同的流速条件下重金属 Cu、Zn、Cd 以及 Mn 的释放规律,结果如图 3 所示.在实验初始,水样重金属 Cu、Zn、Cd 以及 Mn 的原始值分别为 10.0,0,30.0,150.5μg/L.实验开始后随着流速增大.重金属 Cu、Zn、Cd 和 Mn 的释放浓度呈现规律性的增大,当流速为 0.6m/s 时,动态循环流动过程中 Cu、Zn、Cd 和 Mn 在 30d 的释放浓度变化不大,分别为 14.8,33.0,0.4,323.5μg/L.由于沉积物中重金属 Mn 的背景值比较高,所以在上述 4 种重金属中释放浓度最大.当流速增大到 1.2m/s 时,Cu、Zn、Cd 以及 Mn 的释放浓度分别增加到 22.6,51.0,0.7, 456.0μg/L.实验结果表明沉积物中重金属的释放浓度随着水流速度的增加而增大.主要原因是:(1)随着水流速度的增大,水体的紊流强度增加从而导致沉积物和水体的分子扩散反应加快,此外,水流速度增大,还会加快沉积物中孔隙水与上覆水的水分子扩散速率,因此沉积物中的重金属与孔隙水的交换速率也得到相应的增强[24],从而提高重金属的释放浓度.(2)随着水流速度的不断增加,沉积物松散表层的厚度也随之增加,从而导致间隙水与上覆水的交换量及交换速率更加频繁,使得水体中的溶解氧也随着提高,从而间接促进沉积物中重金属的释放.

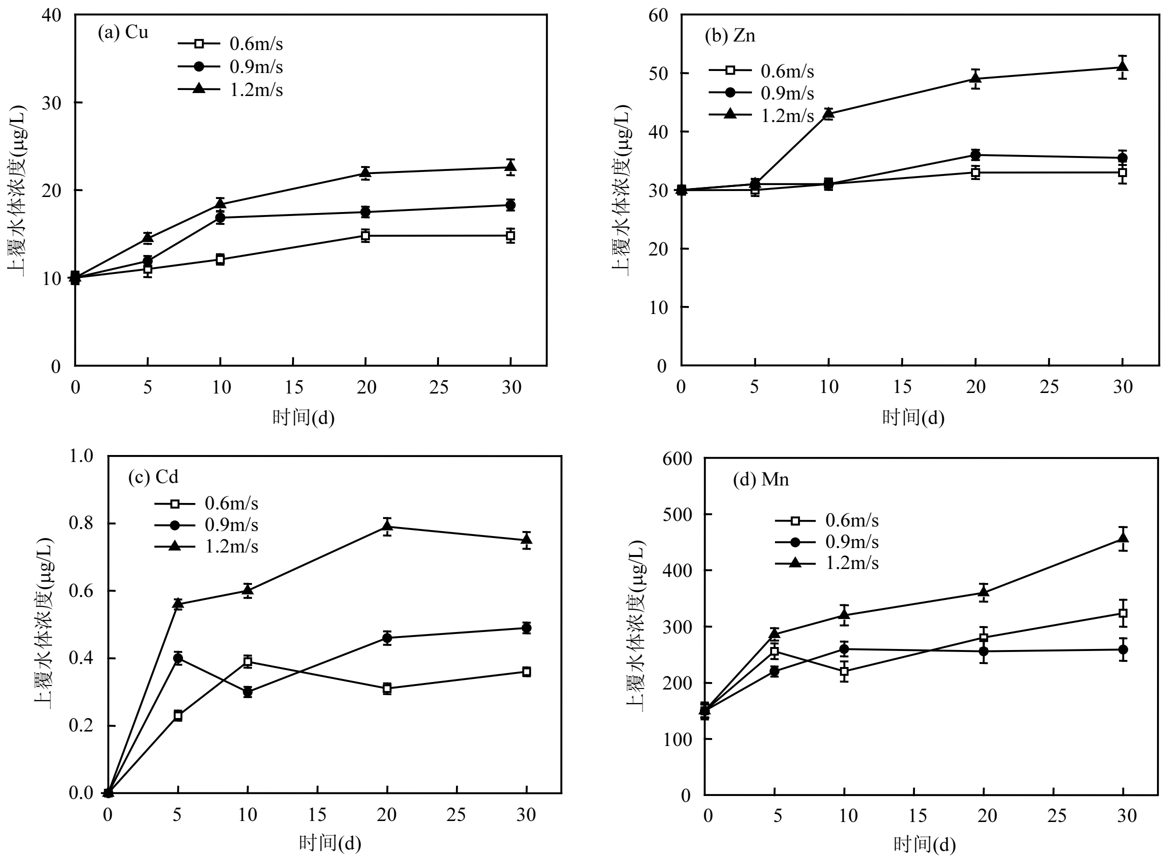


图 3 不同流速下沉积物中 Cu、Zn、Cd 以及 Mn 的释放规律

Fig.3 The effect of flow rate on the heavy metals release rule from sediments

沉积物中 4 种重金属的释放通量可根据如下方法估算[24]:

$$R=\frac{V(C_n-C_o)+\sum_{i=1}^{n}V_i(C_i-C_j)}{At} \tag{2}$$

每次实验间隔 5d 取样,每次取样 0.01L,30d 的取样体积共 0.05L,且每次取样后没有重新添加水进去,取样体积相对于试验总用水体积 V 可忽略,则上式可简化为:

$$R=\frac{V(C_n-C_o)}{mt} \tag{3}$$

式中:R 表示重金属释放通量,μg/(g·d);V 表示试验总用水体积,L;C_n 表示第 n 次取样时所测重金属浓度,μg/L;C_0为初始时重金属浓度,μg/L;V_i为每次取样体积,L;C_i表示第i次取样时水体重金属浓度,μg/L;C_j为添加原水后重金属浓度,μg/L;m 为加入沉积物的质量(实验值 124g);t 为重金属释放时间,d;A 表示水槽中与水接触的沉积物表面积,m^2.

根据上述公式估算的重金属释放通量见表 6.流速为 0.6m/s 时,沉积物中 Cu、Zn 和 Cd 向上覆水中释磷过程非常缓慢,释放通量分别为 0.16,0.10,0.012 μg/(g·d),由于沉积物中重金属 Mn 含量较高,其释放通量比 Cu、Zn 和 Cd 都大.当流速增大到 1.2m/s 时,此时水流紊动作用非常剧烈,底部淤泥被成片掀起,沉积物中 Cu、Zn、Cd 和 Mn 的释放通量增大到 0.42、0.18,0.025,10.20μg/(g·d).该实验结果与陆健刚等[25]对不同水动力下鄱阳湖沉积物重金属释放通量研究结论类似,沉积物中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的释放通量随水体流速增大呈快速增长趋势,表明水流速条件对沉积物重金属的释放起着重要的作用.

表 6　不同流速条件重金属的释放通量

Table 6　The release content of heavy metal under different flow conditions

重金属指标	水体流速(m/s)	最终浓度(μg/L)	释放通量[μg/(g·d)]
Cu	0.6	14.8	0.16
	0.9	18.3	0.28
	1.2	22.6	0.42
Zn	0.6	33.0	0.10
	0.9	35.5	0.18
	1.2	51.0	0.70
Cd	0.6	0.4	0.012
	0.9	0.5	0.016
	1.2	0.7	0.025
Mn	0.6	323.5	5.78
	0.9	259.2	3.63
	1.2	456.0	10.20

2.3.2　不同 pH 值的影响　水体中的 pH 值能在一定程度上影响重金属的存在形态从而影响重金属的释放,当上覆水的 pH 值从 6.0 升高到 9.0 时,沉积物中 Cu 的释放通量从 1.15μg/(g·d)降低到了 0.12μg/(g·d), Zn 的释放通量从 1.21μg/(g·d)降低到了 0.12μg/(g·d),Cd 的释放通量从 0.618μg/(g·d)降低到了 0.014μg/(g·d),与此同时,Mn 的释放通量也从 7.50μg/(g·d)降低到了 2.61μg/(g·d)(如图 4 所示).当水体 pH 值等于 6.0 时,水中的氢离子浓度增加,不仅可以促进重金属中可交换态和碳酸盐结合态溶解析出,而且还能够占据沉积物中重金属的吸附点位,从而间接增加了沉积物中重金属释放量[26].其次,水体 pH 值对不同类别重金属的释放量影响不一样,当水体 pH 增加到 9.0 时,Cu、Zn 和 Cd 的释放通量分别减少了 8.58、9.1、43.1 倍,这是因为不同的重金属在沉积物中的存在形态不一样,Cu、Zn 和 Cd 的可交换态与碳酸盐结合态所占总量的比例分别为 0.1%、0.2%和 50.2%,可交换态与碳酸盐结合态越大,重金属越容易析出.因此,上覆水中 pH 值越低,对重金属 Cd、Cu、Zn 以及 Mn 的析出量越大.实验结果还表明,4 种重金属的释放通量都比较小,其中释放通量最大的 Mn 为 7.50μg/(g·d),其在水环境中释放通量的大小主要受自然条件的综合影响.因此,沉积物中重金属向水环境的释放是一个缓慢、长期的过程.

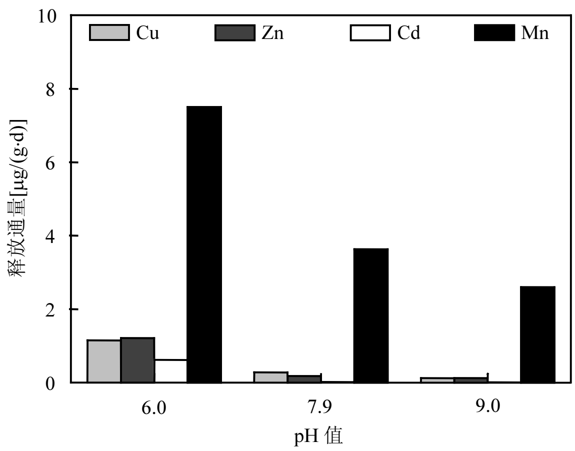


图 4　不同 pH 值条件下沉积物中 Cu、Zn、Cd、Mn 的释放通量

Fig.4　The effect of solution pH on the heavy metals release from sediments

3　结论

3.1　对 5 个不同采样点沉积物的重金属进行测定,其中 Cd 含量范围为 5.88~15.40mg/kg,As 含量为 60.1~121mg/kg,两者平均含量均超过土壤环境质量三级标准限值,Mn 平均含量超过我国土壤背景值.但与 7 年前相同区域的历史数据相比,除了重金属 Zn 含量略有上升外,沉积物中 Pb、Cd、Cr、As 和 Hg 含量均有不同程度下降.

3.2 重金属赋存形态分析表明,Mn、Zn 的赋存形态均以铁锰氧化物结合态为主,Cd 的赋存形态以碳酸盐结合态为主,Cu 的赋存形态以有机态为主.5 个采样点中有 4 个采样点重金属潜在生态危害综合指数超过 600,属于很强生态危害程度.

3.3 流速增大可促进沉积物中重金属的释放;上覆水中 pH 值越低,重金属的释放量越大;沉积物中重金属向水环境的释放是一个缓慢、长期的过程,其释放通量的大小受自然条件的综合影响,释放量通最大的 Mn 在环形水槽中的释放量为 7.50μg/(g·d).

参考文献:

[1] Jiang M, Zeng G M, Zhang C, et al. Assessment of heavy metal contamination in the surrounding soils and surface sediments in Xiawangang River, Qingshuitang district [J]. Plos. One, 2013, 8(8):71176-71187.

[2] 窦佩琼,候方东,包晓风,等.株洲市清水塘工业区地表水底泥重金属污染评价 [J]. 四川环境, 2008,27(4):74-78.

[3] Zoumis T, Schmidt A, Grigoroval L, et al. Contaminants in sediments: Remobilisation and demobilisation [J]. Science of the Total Environment, 2001,266(1-3):195-202.

[4] 宁增平,蓝小龙,黄正玉,等.贺江水系沉积物重金属空间分布特征、来源及潜在生态风险 [J]. 中国环境科学, 2017,37(8):3036-3047.

[5] Kamala K S, Batcari B P D, Lee K J. Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed in the Pulicat Lake, southeast India [J]. Chemosphere, 2008,71(7):1233-1240.

[6] Chai L Y, Li H, Yang Z H, et al. Heavy metals and metalloids in the surface sediments of the Xiangjiang River, Hunan, China: distribution, contamination, and ecological risk assessment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017,24(1):874-885.

[7] 曾祥英,王 晨,于志强,等.湘江岳阳段沉积物重金属污染特征及其初步生态风险评估 [J]. 地球化学, 2012,01:63-69.

[8] 关小敏.湘江长株潭段水体重金属污染特征及污染源解析 [D]. 长沙:湖南大学, 2011.

[9] 高彦征,贺纪正,凌婉婷,等.几种有机酸对污染土中 Cu 解吸的影响 [J]. 中国环境科学, 2002,22(3):244-248.

[10] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water research, 1980,14(8):975-986.

[11] 中国环境监测总站.中国土壤元素背景值 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990:25-40.

[12] 徐争启,倪师军,庹先国,等.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.

[13] 刘慧杰,刘文君,刘继平,等.南中国海表层海水重金属含量及其潜在生态风险分析 [J]. 中国环境科学, 2017,37(10):3891-3898.

[14] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical chemistry, 1979,51(7):844-851.

[15] 李 慧.苏州河底泥重金属污染与治理研究 [D]. 太原:太原理工大学, 2010.

[16] 夏家淇.土壤环境质量标准详解 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1996.

[17] 朱 云.株洲市清水塘工业区生态恢复模式研究 [D]. 长沙:湖南师范大学, 2013.

[18] 许友泽,刘锦军,成应向,等.湘江底泥重金属污染特征与生态风险评价 [J]. 环境化学, 2016,35(1):189-198.

[19] 李 军.湘江长株谭段底泥重金属污染分析与评价 [D]. 长沙:湖南大学, 2008.

[20] 刘丽琼,魏世强,江 韬.三峡库区消落带土壤重金属分布特征及潜在风险评价 [J]. 中国环境科学, 2011,31(7):1204-1211.

[21] 陈怀满.环境土壤学 [M]. 北京:科学出版社, 2005:219-236.

[22] Sany S B, Salleh A, Rezayi M, et al. Distribution and contamination of heavy metal in the coastal sediments of Port Klang, Selangor, Malaysia [J]. Water Air and Soil Pollution, 2013,224(4):1476-1482.

[23] 李 飞,王晓钰,李 雪.土壤重金属的健康风险评价及其参数不确定性的量化研究 [J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2015,42(6):119-126.

[24] 李功振.京杭大运河(苏北段)底泥重金属污染与释放规律研究 [D]. 徐州:中国矿业大学, 2009.

[25] 陆健刚,钟 燮,吴海真,等.不同水动力下湖泊沉积物重金属释放通量 [J]. 农业工程学报, 2016,32(1):248-253.

[26] 李 鹏,曾光明,蒋 敏,等.pH 值对霞湾港沉积物重金属 Zn、Cu 释放的影响 [J]. 环境工程学报, 2010,1(11):2425-2428.

作者简介: 钟 宇(1988-),男,湖南郴州人,助理研究员,博士,主要从事水污染控制研究.发表论文 30 余篇.