

北京市凉水河表层沉积物不同粒径重金属形态分布特征及生态风险

孟 博, 刘静玲*, 李 毅, 史 璇

(水环境模拟国家重点实验室, 北京师范大学环境学院, 北京 100875)

摘 要:河流沉积物是污染物的储存库之一, 研究沉积物中粒径及不同粒径中重金属形态分布特征对于明晰河流污染生态风险具有重要意义。运用 Hakanson 潜在生态风险指数法和 BCR 法, 以北京市凉水河为研究对象, 用 ICP-AES 测定沉积物样品, 研究了表层沉积物重金属形态、空间分布、来源、生态风险及闸坝影响, 研究结果表明: 沿河流流向, 沉积物总体呈现出细化的趋势; 大红门闸、马驹桥闸及张采路橡胶坝、吴营村橡胶坝上下粒径由 746.70、113.10、137.80 μm 和 88.63 μm 降至 475.20、59.05、53.77 μm 和 53.89 μm , 闸坝对凉水河沉积物的细化作用显著; 凉水河沉积物中, 重金属形态含量大致为残渣态>>可氧化态>弱酸可提取态>可还原态; 在所测位点中, 综合风险指数 RI 最高为 311.75, 最低为 442.90, 处于较高生态风险水平, 且 Cd 的单一风险指数 E_i^r 最大, 为 225.46~309.10, Zn 的风险指数最小, 为 0.25~0.61, 对综合生态风险指数的贡献大, 贡献率超过 60%; 形态含量表现出粒度效应, 在粒径<0.2 mm 时, Cr、Cd、Zn 非稳态含量与粒径大小呈显著负相关, 重金属毒性随粒径降低而升高; Cd 在上游和中游河段的富集系数(EF)达到 1.65 和 1.59, 高于 1.5, 存在明显的人为输入。

关键词:凉水河; 沉积物; 重金属形态; 粒径; 生态风险

中图分类号: X820.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)05-0964-09 doi:10.11654/jaes.2015.05.020

Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surficial Sediments of Liangshui River in Beijing

MENG Bo, LIU Jing-ling*, LI Yi, SHI Xuan

(State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract: The water environment problem of urban river with unconventional water sources is becoming more and more serious. To evaluate the ecological integrity of urban river, physical properties and heavy metal pollution characteristics of surficial sediments collected from Liangshui River in Beijing were studied. The BCR methodology was applied to measure speciation of heavy metals, and Hakanson's methodology was used to determine contamination degree and ecological risk of heavy metals: Cr, Cd, Cu, As and Zn. Results showed that average particle size of sediments decreased along the flow of Liangshui River. The presence of dams and gates played a profound role in reducing sediment particle sizes. The content of speciation of heavy metals in Liangshui River sediments followed an order of residual>>oxidizable>acid soluble>reducible fraction. The composite potential ecological risk index of Cr, Cd, Cu, As and Zn in Liangshui River showed that heavy metal pollution risk was relatively high ($RI=396.952$ on average). The potential risk of individual heavy metal (E_i^r value) revealed that Cd risk was the greatest in the upstream and midstream of Liangshui River, mainly from anthropogenic sources. At sediment particle size < 0.2 mm, the content of non-steady fractions of Cr, Cd, Cu, As and Zn increased with decreasing particle sizes. The content of heavy metals (As, Cd, Pb and Zn) was higher in urban reach than in rural reach sediments.

Keywords: Liangshui River; sediments; heavy metal speciation; particle size; ecological risk

收稿日期: 2015-02-02

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项: 海河流域河流物理过程演变与环境流量保障技术与应用示范 (2012ZX07203-006)

作者简介: 孟 博 (1991—), 男, 硕士研究生。E-mail: mb7043@126.com

* 通信作者: 刘静玲 E-mail: jingling@bnu.edu.cn

重金属污染物具有潜在的风险性^[1],可在生物体内富集^[2],并通过食物链危害人体健康^[3]。进入水体后,重金属被悬浮颗粒物吸附,沉积在水中^[4]。因此,河流中沉积物是重金属的重要储存库^[5]。当外部环境发生变化时,沉积物中重金属可能再次进入水体,水环境被二次污染^[6-7]。对污染物的迁移转化及生态作用有很大影响。但是沉积物中重金属总量研究很难显示出污染物的生物有效性,其潜在生态风险的表征结果的准确性、客观性低^[8]。重金属污染物赋存状态决定其迁移转化性^[9],因此毒性很大程度上体现在形态上^[10]。另外,不同粒径颗粒物导致沉积物成分组成和表面特性有所差异^[11],从而影响到重金属污染物形态分布特征及其在水环境中的迁移转化规律^[12]。水体沉积物中,重金属含量^[13]及形态^[14]与颗粒物的粒径表现出一定的相关性。

海河流域水环境问题日益严重^[17],而城市河流流经市区,常用于工业、农业和城市杂用等特定用途用水,极易接受及输送经过处理的污水、未经处理的雨水和生活垃圾,其水环境特别是沉积物中成分复杂,通常含有重金属等污染物,对于城市生态健康的影响更为直接^[15]。

本研究以北京市非常规水源补给河——凉水河为例,以揭示凉水河部分河段沉积物的重金属生态风险、建立重金属形态与沉积物粒径相互关系为目标,测定了凉水河沉积物的粒径组成和重金属形态,对沉积物粒径的空间分布特征及不同粒径沉积物中重金属形态的分布进行了分析,明确人为活动等因素对粒径及重金属空间分布的影响,以期为平原河流城市段的综合治理与生态恢复提供科学依据和技术支持。

1 研究区概况

海河流域位于北纬 35°~43°,东经 112°~120°之间,东临渤海,南邻黄河,西邻云中、太行山,北依蒙古高原,大部分位于河北省内,包括北京和天津及内蒙古自治区的部分地区,以及山西、河南、辽宁和山东,流域面积 318 000 km²,而流域人口占到 10%,水资源利用率超过 100%^[16]。同时经济的快速增长及不断持续的城镇化导致大量的污染物排入海河流域河流中,使该区域成为中国水污染最严重、资源最短缺的流域之一。而北京市作为中国首都同时又是海河流域经济的引擎,城市化高速发展,每天产生大量的生活垃圾^[17]。北京市凉水河作为城市重要的非常规水源补给,上游起于石景山区人民渠入口,流经海淀、宣武、

丰台、朝阳等,最终由通州榆林庄闸汇入北运河,全长约 53 km,总流域面积约 815.39 km²^[18]。

2 研究方法

2.1 样品的采集与处理

于 2014 年 3 月,在凉水河水流较为平缓、水量丰富的地段,沿河流走向选取沉积较好的位置,布设了 20 个采样点,如图 1。另外在大红门闸、马驹桥闸(样点 LS10)及张采路橡胶坝(样点 LS16)、吴营村橡胶坝(样点 LS18)上下分别采样。每个采样点所采集的样品不少于 2 kg。样品采集后,滤去水分,使用聚乙烯密封袋现场密封,按顺序编号,带回实验室后,冷冻保存。

将冷冻后沉积物样品用纸包好,置于实验室阴凉且通风处,自然阴干。剔除砾石、木屑及动植物残体等杂物,用研钵磨碎,搅匀分为两部分。将一部分粗过 10 目筛,称取 1000 g,装袋并做好标记。另一部分进行沉积物粒经组成分析,通过筛分称重法,利用尼龙筛,将沉积物通过 18 目筛、80 目筛、150 目筛、200 目筛,筛分为 1~0.2 mm、0.2~0.1 mm、0.1~0.065 mm、<0.065 mm 等 4 个粒径。

2.2 沉积物粒径的测定

沉积物粒度参数测定采用激光粒度仪湿式测量法。每个样点 3 份平行样品均匀混合后测得的数据值作为最终结果,测定的主要粒度参数包括平均粒径(M_z)、分选系数(σ_1)、偏度系数(Skewness)、峰度系数(Kurtosis)、中位径(D_{50})^[19-20],粒度体积频率分布及相应数据。

2.3 重金属形态分析及测定方法

根据附近是否有闸坝及支流汇入,选取 5 个有代表性的样点:丰台区光彩路 LS1,大兴区旧宫桥 LS6,大兴区文昌大道 LS9,通州区七支路 LS13 和通州区小靛路 LS19,对样品重金属 Cr、Cd、Cu、As、Zn 进行形态分析,分析方法为优化 BCR 分步提取法^[21-22],将重金属形态分为弱酸提取态(Ⅰ)、可还原态(Ⅱ)、可氧化态(Ⅲ)和残渣态(Ⅳ),实验所用酸均为优级纯,其他试剂为分析纯,实验用水为超纯水。随后用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分级测定样品中的 Cu、Zn、As、Cr、Cd 的形态含量。

2.4 重金属生态风险指数的计算

采用 Hakanson 提出的潜在生态风险指数法对沉积物重金属的潜在生态风险进行评价^[23]。该方法考虑到了污染物的毒性和迁移规律,消除了区域差异以及

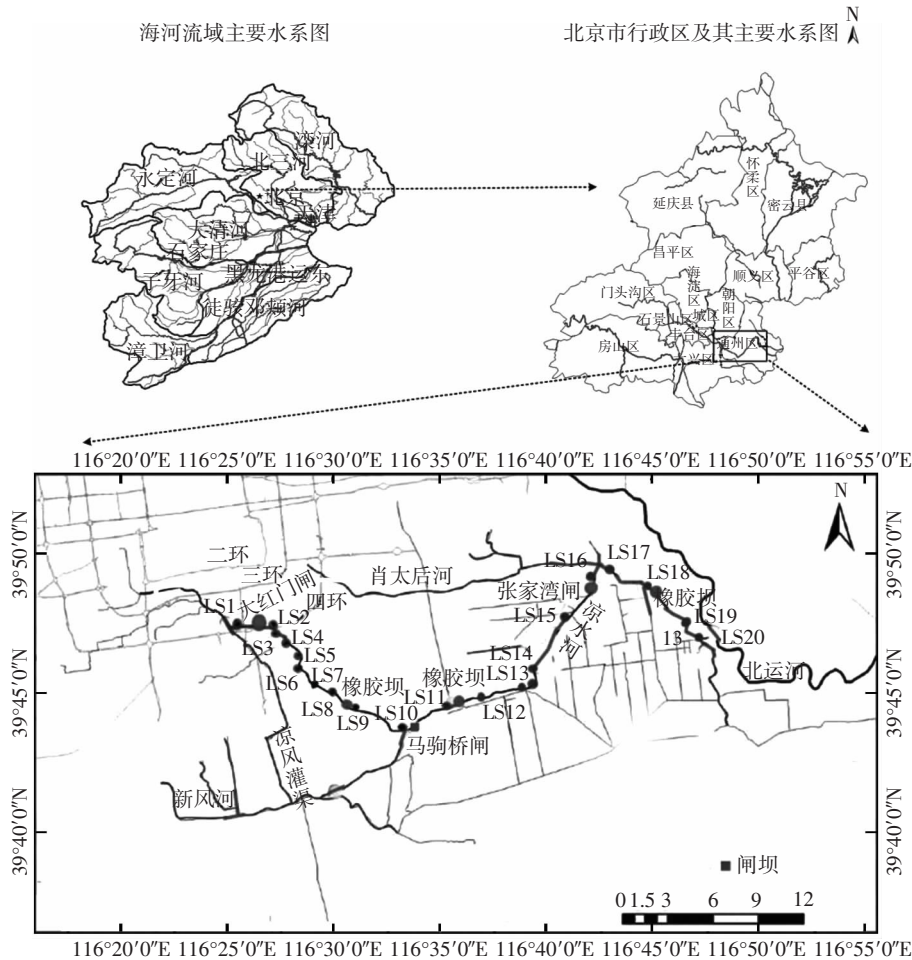


图 1 凉水河研究河段地理位置及采样点分布图

Figure 1 Location and sampling points of studied reach of Liangshui River

异源污染的影响,是目前得到广泛使用的重金属生态风险评价方法。其通过综合重金属元素的土壤背景值、生物毒性系数以及污染系数,来计算污染物生态风险指数 RI :

$$RI = \sum E_i^i = T_i^i \times \frac{C_i^i}{C_n^i} \quad (1)$$

式中: RI 为某一样点中多种重金属的潜在生态风险指数; E_i^i 为该样点中单一重金属潜在生态风险指数, T_i^i 为第 i 种重金属的毒性系数,反映了污染物的毒性水平,通过查阅文献[7]选用 Cr、Cd、Cu、As、Zn 的毒性系数分别为 2、30、5、10、1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 C_i^i 为该金属的测量值, C_n^i 为该种金属的土壤背景值,本文选取北京市土壤重金属背景值, Cr、Cd、Cu、As、Zn 背景值分别为 68.10、0.074、23.60、8.70、102.60 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 毒性系数分别为 2、30、5、10、1。 RI 与 E_i^i 划分标准见表 1。

2.5 污染来源分析

通过计算富集系数 EF (Enrichment factor), 来分

表 1 潜在生态风险的划分标准

Table 1 Grades of potential ecological risk

E_i^i	风险程度	RI	风险程度
<40	低生态风险	<150	低生态风险
40~80	中生态风险	150~300	中生态风险
80~160	较高生态风险	300~600	较高生态风险
160~320	高生态风险	≥ 600	高生态风险
≥ 320	极高生态风险		极高生态风险

析重金属的来源^[24-25]:

$$EF = \frac{[C_n(\text{sample})/C_{Al}(\text{sample})]}{[C_n(\text{baseline})/C_{Al}(\text{baseline})]}$$

式中: $C_n(\text{sample})$ 和 $C_{Al}(\text{sample})$ 是样品中重金属及 Al 元素的含量, $C_n(\text{baseline})$ 和 $C_{Al}(\text{baseline})$ 是重金属元素和 Al 元素的背景值。当 EF 在 0.5~1.5 之间时,表明重金属来源多为自然来源,主要是岩石和土壤的风化作用。当 $EF > 1.5$ 时,污染物主要源自人为输入。

2.6 统计分析

为了建立重金属生态风险与沉积物粒径相关关系,运用 Pearson 相关性分析方法,显著水平分别设为 $P<0.05$, $P<0.01$, 统计分析运用 SPSS 16.0 软件。

3 结果与讨论

3.1 凉水河沉积物粒径分布规律

以 LS1 为 0 km 点沿凉水河干流向下计算各个采样点与 LS1 的河流距离,以此为横坐标,各样点沉积物平均粒径为纵坐标作图(如图 2)。其中,将采样点位置划分为上游、中游、下游三部分(如图 2 中虚线所示),LS1 到 LS9 位于支流汇入处以上,属于上游,LS10 到 LS14 位于新河闸以上,属于中游,LS15 到 LS20 位于新河闸以下,属于下游。如图中趋势线所

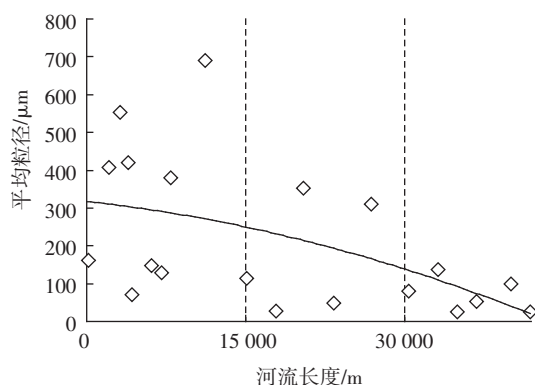


图 2 凉水河干流沉积物平均粒径

Figure 2 Average particle size of surficial sediments in upper and middle reaches of Liangshui River

示,上游沉积物平均粒径值较大,粒径最高值在 LS9 点,为 $689.80 \mu\text{m}$,总体沉积物粒径呈现细化趋势,这与 Stenberg 的自然河流的“细化理论”大体相符。另外 Kent S. Murray 等^[26]在研究密西根红河时也同样发现细化理论。而上游多位于市区,受人为因素的影响,细化趋势被阻断,导致粒径波动较大。而后在中游(多为城市和农村结合部)平均粒径逐渐减小,最后在下流(多为农村)粒径变化逐渐趋于稳定。上中下游平均粒径为 351.44 、 149.74 和 $57.17 \mu\text{m}$ 。

沉积物的粒度频率曲线可以直观地表征出沉积物颗粒组分的粒度分布特征。频率曲线形态的不同反映了流体搬运强度和搬运方式的不同,水动力越强,沉积物颗粒中细粒组分残留越少。频率曲线峰态的变化则在一定程度上反映了沉积物的物源信息,一般单一峰态代表单一物源,多峰代表多种物源,而有时单一物源的沉积物也具有多峰态特征。凉水河部分采样点的粒度频率曲线分布见图 3,其中上游地区沉积物多呈现较规则的单峰或双峰形态,而中下游地区呈现不规则的多峰形态,这可能是由于中下游闸坝增加,阻断了沉积物分布的连续性,形成了较为复杂的峰态。

3.2 闸坝对于粒径的影响

大红门闸(样点 LS2)、马驹桥闸(样点 LS10)、张采路橡胶坝(样点 LS16)、吴营村橡胶坝(样点 LS18)上下分别采样。平均粒径等参数如表 2。由表可知,经过闸坝,沉积物粒径明显减小。凉水河地势起伏小,水位落差较小,经过闸坝的调控,水动能损失,水动力条件减弱,冲刷能力减小,导致沉积物中颗粒较大的部

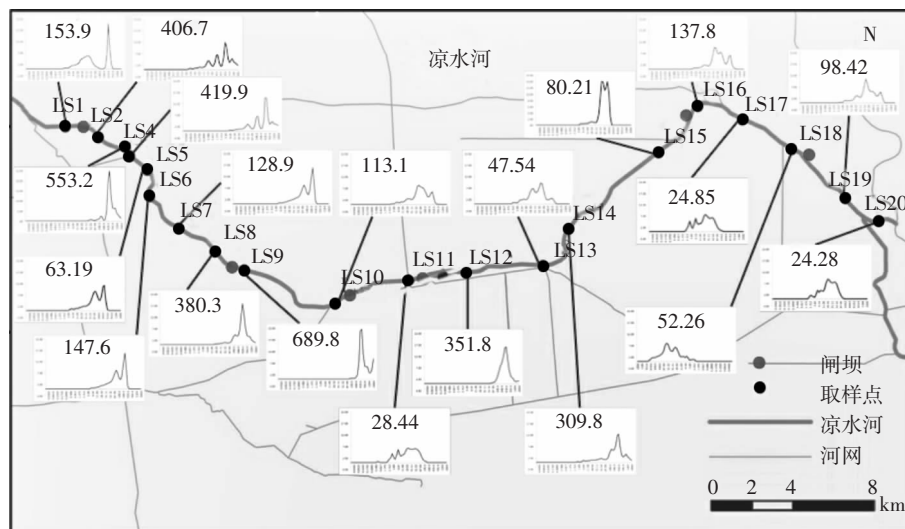


图 3 凉水河沉积物粒度频率曲线分布

Figure 3 Curve of particle size distribution frequency of sediments in Liangshui River

分在闸上(坝上)淤积,闸下(坝下)颗粒较小的沉积物增多,但在样点 18 的吴营村橡胶坝,坝上下落差大,使得水动能增加量多于经过闸坝的损失量,水动力条件增强,水冲刷能力增大使得坝下细颗粒物被水流带走,粒径减小。经过闸坝,粒径分布偏度降低,说明峰偏向粗粒径的趋势变弱。而峰度的增高说明沉积物中细组分增多,而且闸坝的干扰作用也是导致凉水河沉积物平均粒径大幅波动的主要原因之一。

表 2 凉水河闸坝上下粒径分布

Table 2 Distribution of sediment particle sizes near dams and gates of Liangshui River

点位	平均粒径(μm)		偏度		峰度	
	闸上 (坝下)	闸下 (坝下)	闸上 (坝下)	闸下 (坝下)	闸上 (坝下)	闸下 (坝下)
大红门闸	746.70	475.20	0.54	0.36	1.09	1.36
马驹桥闸	113.10	59.05	0.52	0.45	1.29	1.57
张采路橡胶坝	137.80	53.77	0.62	0.35	1.36	1.38
吴营村橡胶坝	88.63	53.89	0.55	0.33	1.75	1.56

另外,为表明闸坝上下沉积物组分的变化,根据国际沉积物粒度划分标准,将每份沉积物样品划分成三个组分,分别是黏土(0~0.004 mm)、粉砂(0.004~0.065 mm)和砂(0.065~2 mm),并计算出每个组分的百分含量以便对比分析,比例变化见图 4。其中马驹桥闸和张采路橡胶坝的变化尤为显著,砂的含量从 62.63%、64.98%降到了 39.07%、39.92%,闸上(坝上)含量极低的黏土由 0.087%、0.03%增至 2.08%、3.05%。在大红门闸因为流量较小,对粒径分布影响弱,但是粉砂的含量也由 7.18%增至 13.15%,砂含量由 92.82%降至 86.85%。因此,闸坝的调控作用是造成凉水河河流沉积物细化的重要因素,这种作用在凉水河的中下游地区更加显著。

3.3 凉水河重金属形态含量的分布

如图 5,a、b、c、d 分别为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态重金属的含量分布。在每个样品中,对于每种重金属元素,含量最多的是残渣态,Cr 为 73.97~93.87 mg·kg⁻¹,Cd 为 551.37~751.17 μg·kg⁻¹,Cu 为 104.63~175.63 mg·kg⁻¹,As 是 64.82~149.21 mg·kg⁻¹,Zn 为 21.90~57.99 mg·kg⁻¹,表明稳定态为各重金属的主导形态。而且在所有沉积物样品中,所测重金属形态含量顺序大致为残渣态>可氧化态>弱酸可提取态>可还原态,而 As 和 Zn 的形态分布在不一样

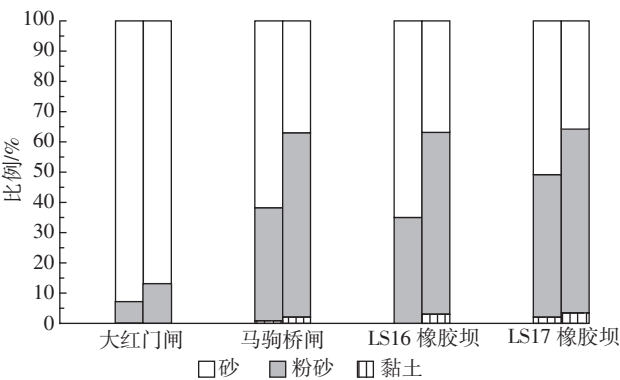


图 4 凉水河闸坝上下粒径组分比例图

Figure 4 Percentages of different particle sizes of sediments near dams and gates of Liangshui River

点中含量大小有所不同,在样点 LS1 中,As 和 Zn 是弱酸可提取态组分多于可还原态。在样点 LS6 中,Zn 的可还原态多于弱酸可提取态,在 LS9 点样品中,As 的可还原态多于弱酸可提取态。

另外,在液固表层环境中,残渣态的重金属很难参与到水体系统的再平衡分配,生物有效性差,而非稳态重金属是外源重金属主要的转化形态。五个样品的重金属非稳态含量分布特征见图 5 中的 a、b、c。其中含量最多的为可氧化态,含量超过 60%,其次为弱酸可提取态。可氧化态中主要为有机质结合态,说明重金属与有机质和氧化物有较强的结合能力。因此可氧化态生态风险高于其他非稳定态。沿着河流流向,由 LS1 至 LS19,Cr 和 As 弱酸提取态样点 LS13 有所上升,此处有两条支流汇入,所汇污水中含有形态较不稳定的 Cr 和 As。Zn 在经过 LS9 点的橡胶坝时,弱酸提取态含量上升,说明闸坝的调控改变了水动力条件,对于重金属形态有影响。Cu 非稳定形态含量基本不变,这与 Cu 性质稳定有关。

3.4 城市和农村河段沉积物中重金属含量对比

以北京市六环路为界,六环以里为城市河段,以外为城郊段,样点 LS1 至 LS12 为城市河段,样点 LS12 至 LS20 为农村河段,对比其沉积物中重金属含量^[29],如图 6 所示。其中,Cd、As、Zn 和 Pb 的含量,城市河段高于城郊河段。而 Cr、Cu 的含量城郊河段多于城市河段。因条件所限,并未进行污染源的监测。

3.5 不同粒径中重金属形态的分布规律

通过 SPSS 分析软件,建立了重金属形态与沉积物粒径之间的相关性,Pearson 相关系数如表 4。在粒径 1~0.2 mm 范围内,残渣态 Cu、可氧化态 Zn 与粒径呈显著正相关($P<0.05$), r 分别为 0.906、0.889,弱酸

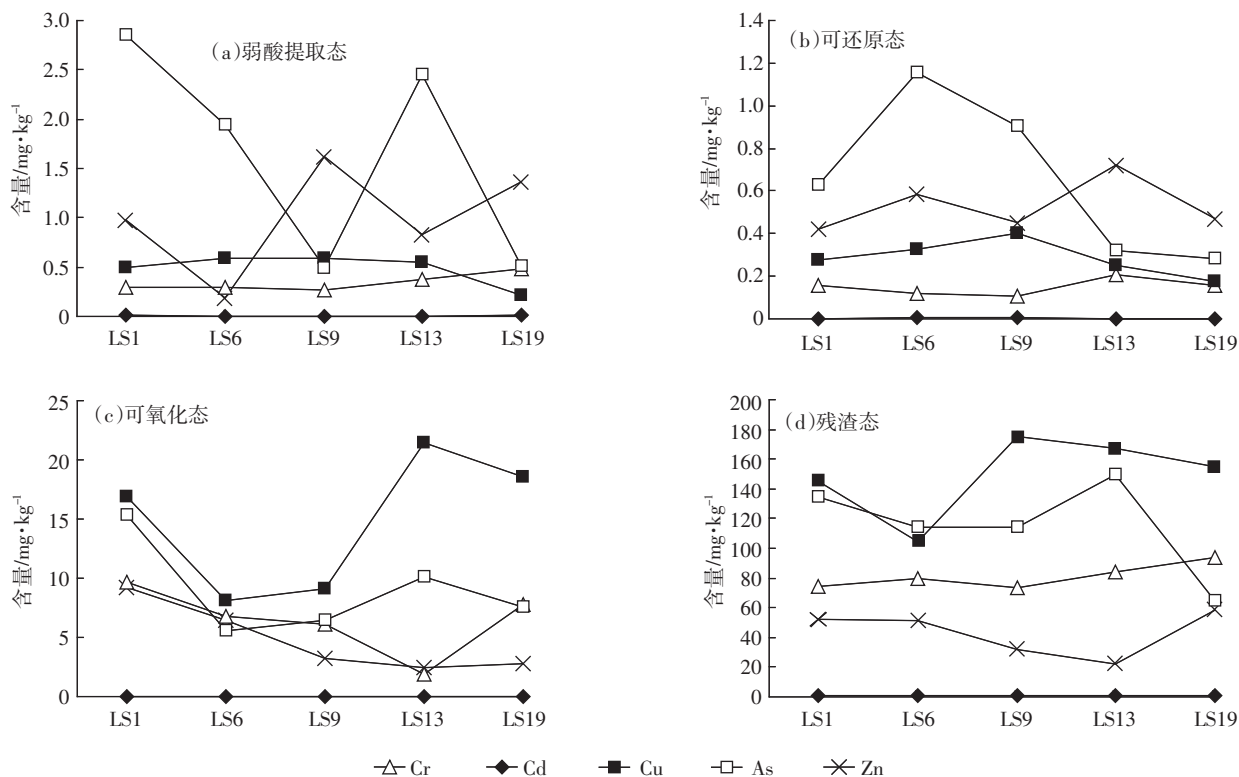


图 5 凉水河沉积物中各形态重金属的含量分布

Figure 5 Speciation distribution of heavy metals in sediments of Liangshui River

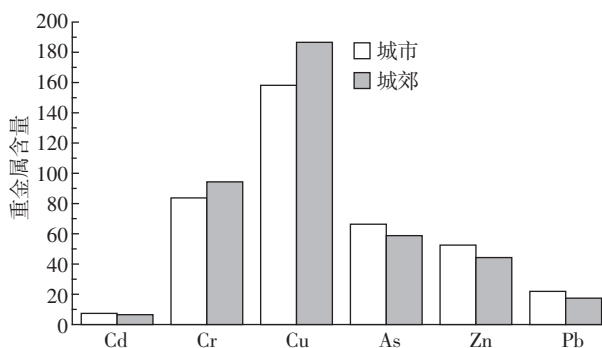


图 6 城市和农村河段重金属含量

Figure 6 Percent content of heavy metals in sediments from urban and rural reaches

提取态 As 此时呈显著负相关 ($P < 0.01$), $r = -0.962$; 在 $0.2 \sim 0.1$ mm 范围内, 可氧化态 Zn 与粒径呈显著负相关 ($P < 0.05$)。弱酸提取态 Cu、弱酸提取态 Zn、可还原态 Zn 呈显著正相关; 当粒径为 $0.1 \sim 0.065$ mm 时, 可还原态 Cr、可还原态 Cu 与粒径呈显著正相关, 而弱酸提取态 Cr、残渣态 Cr、弱酸提取态 Cd、可还原态 Zn 与粒径呈显著负相关, 在 0.05 水平上 r 分别为 -0.891 、 -0.910 、 -0.898 、 -0.901 。这表明粒径减少, 比表面积增大, 与重金属结合能力增强; 对于粒径小

于 0.065 mm 的颗粒物, 可氧化态 Cd 与可还原态 As 呈显著正相关, 这可能因为此时结合位点也随之减少。而可还原态 Cr 呈显著负相关, $P < 0.01$, $r = 0.894$ 。Cd 生态风险高, 当粒径小于 0.2 mm 时, 粒径减小, 生态风险增加。

3.6 重金属源分析

由各点重金属元素的富集系数分析发现(图 7), 对于 Cd, EF 最高, 上中下游分别为 1.65、1.60 和 0.75, 在上游和中游地区 EF 较大, 人为因素为该污染物的主要来源。在下游则以自然因素为主。而 Cu 与 As 的 EF 在 $0.5 \sim 1.5$ 之间, 表明其污染来源主要受到自然因素的控制。Pb、Cr、Zn 的 EF 均低于 0.5, Zn 的 EF 最低, 上中下游分别为 0.05、0.17、0.04。总体来看, 重金属元素在不同河段均受到一定程度人为来源影响, 尤其上游和中游, 多种重金属元素的富集系数均较大, 推测该地区存在着重金属混合污染源的排放。

对凉水河沉积物中主要重金属的含量进行相关性分析, 结果见表 5。可见大多数元素之间呈现负相关, 其中 Cr 与 As 呈现显著负相关 ($r = -0.946$, $P < 0.05$), 颗粒物可以吸附重金属, 而活性点位数量有限, 因而重金属元素之间存在竞争吸附。但部分重金

表 4 凉水河沉积物重金属形态分布与沉积物粒径的 Pearson 相关系数
Table 4 Pearson correlations between heavy metal speciation and particle size

元素	形态	D1(1~0.2 mm)	D2(0.2~0.1 mm)	D3(0.1~0.065 mm)	D4(<0.065 mm)
Cr	弱酸提取态	0.364	-0.182	-0.891*	-0.284
	可还原态	-0.415	-0.466	0.933*	-0.894*
	可氧化态	0.415	-0.219	-0.255	-0.137
	残渣态	0.640	0.215	-0.910*	0.548
Cd	弱酸提取态	0.556	-0.280	-0.898*	-0.200
	可还原态	0.182	-0.790	-0.121	0.811
	可氧化态	-0.013	0.142	-0.304	0.965**
	残渣态	-0.100	-0.452	0.068	-0.106
Cu	弱酸提取态	-0.212	0.953*	-0.259	0.017
	可还原态	0.196	-0.101	0.895*	-0.565
	可氧化态	-0.352	0.318	-0.497	-0.244
	残渣态	0.906*	-0.242	-0.116	0.119
As	弱酸提取态	-0.962**	-0.287	-0.489	-0.362
	可还原态	0.476	-0.153	0.430	0.894*
	可氧化态	-0.486	-0.450	-0.131	-0.036
	残渣态	-0.047	-0.169	0.371	-0.270
Zn	弱酸提取态	0.428	0.924*	-0.081	0.389
	可还原态	0.488	0.938*	-0.901*	-0.050
	可氧化态	0.889*	-0.958*	-0.003	-0.283
	残渣态	-0.179	-0.265	0.163	-0.092

注:* 0.05 显著性;** 0.01 显著性。

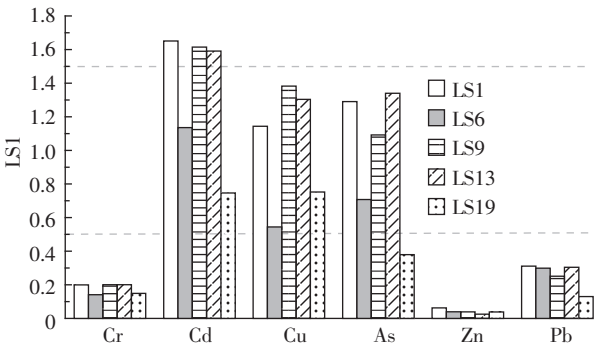


图 7 沉积物中重金属元素的 EF 指数

Figure 7 Enrichment factors of heavy metals in surficial sediments of Liangshui River

表 5 凉水河沉积物中各重金属元素的含量相关性

Table 5 Correlationship between each heavy metal in sediments

元素	Cr	Cd	Cu	As	Zn	Pb
Cr	1					
Cd	-0.815	1				
Cu	-0.018	-0.342	1			
As	-0.946*	0.897*	0.099	1		
Zn	0.468	-0.276	-0.578	-0.495	1	
Pb	-0.34	0.74	-0.83	0.42	0.13	1

注:* 相关显著性在 0.05

属元素存在正相关,Cd 与 As 之间正相关显著($r=0.897,P<0.05$)。这说明上述元素来源可能相同,且发生类似的迁移转化过程。

3.7 凉水河沉积物重金属的潜在生态风险评价

所测位点中,凉水河沉积物中重金属潜在生态风险指数见表 6。可知,在所测位点中,不同重金属元素的单一潜在风险具有较大差异,大小顺序是: Cd > As > Cu> Pb> Cr> Zn。Cd 元素的潜在风险最大,均处于高风险,其中在位点 LS6, E_i^p 达到了 309.10,接近极高风险,在下游位点 LS19 处, E_i^p 最低为 225.46,为高生态风险。重金属 As 和 Cu 的 E_i^p 略低,多为中生态风险。但在 LS13 点,As 生态评价为高度风险,说明该点

表 6 凉水河沉积物中重金属的潜在生态风险指数

Table 6 RI of heavy metals in sediments of Liangshui River

采样位点	E_i^p						RI
	Cr	Cd	Cu	As	Zn	Pb	
LS1	2.47	306.79	35.42	87.94	0.61	4.09	437.33
LS6	2.56	309.10	24.70	70.60	0.57	5.76	413.29
LS9	2.35	282.94	40.38	70.17	0.36	3.11	399.31
LS13	2.54	301.67	41.21	93.16	0.25	4.08	442.90
LS19	3.01	225.46	37.87	42.02	0.61	2.78	311.75

As 污染物应引起关注。生态风险度较低的是重金属元素 Pb、Cr 和 Zn,均处于低生态风险。其中,Zn 的 E_i^p 最低,最小为 0.25,最大为 0.61。

综合生态风险指数 RI 结果表明在所测位点中,凉水河沉积物处于较高生态风险,平均值为 400.924,其中在 LS13 点潜在生态风险最高,为 442.90。上中下游均为较高生态风险程度, RI 平均值分别为 425.31、421.11 和 311.75,主要因为凉水河上中游多为城市段,受人为影响大,下游为城郊过渡段,此时多为河流自净区。另外通过对比单一重金属潜在风险指数,可知 Cd 对综合生态风险 RI 的贡献大,贡献率最低为 67.42%,最高为 73.57%,应引起重视。

4 结论

(1)沉积物主要成分是砂和粉砂,含量超过 95%,上中下游平均粒径为 351.44、149.74 μm 和 57.17 μm 颗粒沿河流流向总体呈现出细化的趋势。

(2)凉水河沉积物中,重金属形态含量分布特征为残渣态 $\gg$ 可氧化态 $>$ 弱酸提取态 $>$ 可还原态。非稳定形态中含量最多的为可氧化态,相对风险为中或低生态风险程度,高于其他非稳定态。在城市河段,重金属 Cd、As、Zn 和 Pb 的含量高于城郊河段。在城郊河段,Cr、Cu 的含量高于城市河段。

(3)各重金属元素的潜在风险大小顺序是: Cd $>$ As $>$ Cu $>$ Pb $>$ Cr $>$ Zn。Cd 的风险指数 E_i^p 最大达到 309.10,最小为 225.46,处于高生态风险,Zn 最小为 0.25~0.61,处于低生态风险。凉水河上中下游综合生态风险指数 RI 分别为 425.31、421.11 和 311.75,均处于较高生态风险,下游生态风险低于上中游。

(4)在凉水河上游及中游 Cd 的 EF 指数达到了 1.65 和 1.59,存在人为输入。Cd 与 As 之间正相关显著,存在重金属混合污染源。

(5)粒径 $>0.2\text{ mm}$ 时,各重金属元素与粒径相关性弱;在粒径为 0.065~0.2 mm 时,Cr、Cd、Zn 非稳态含量与粒径大小呈显著负相关,重金属毒性随粒径降低而升高;粒径小于 0.065 mm 时,可氧化态 Cd 和可还原态 As 与粒径呈显著正相关,毒性也随粒径变大而升高。

管理建议:

(1)对河流生态系统的监测应加强河流不同介质中重金属和有机污染的系统监测,及河流水质水量一体化监测。

(2)在制定河流生态系统修复方案时,应对河流

重污染河段表层沉积物进行优先治理。

参考文献:

- [1] Farkas A, Erratico C, Vigano L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(4):761-768.
- [2] Tan Q G, Ke C H, Wang W X. Rapid assessments of metal bioavailability in marine sediments using coelomic fluid of sipunculan worms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47:7499-7505.
- [3] Bryan, G W, Langston, W J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: A review[J]. *Environ Pollut*, 1992, 76:89-131.
- [4] Vallbe B L, Ulmer D D. Biochemical effects of mercury, cadmium and lead[J]. *Annu Rev Biochem*, 1972, 41:92-108.
- [5] 乔敏敏,季宏兵,朱先芳,等.密云水库入库河流沉积物中重金属形态分析及风险评价[J].环境科学学报,2013,33(12):3324-3333. QIAO Min-min, JI Hong-bing, ZHU Xian-fang, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of inflow rivers of Miyun Reservoir[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(12):3324-3333.
- [6] Li Y, Wang X L, Wang Y, et al. Comparison of Pb and Cd adsorption to the surface coatings and surficial sediments in Xianghai Wetland[J]. *Journal of Environmental Science*, 2005, 17:126-129.
- [7] 张璐璐,刘静玲,James P Lassoie,等.白洋淀底栖动物群落特征与重金属潜在生态风险的相关性研究[J].农业环境科学学报,2013,32(3):612-621. ZHANG Lu-lu, LIU Jing-ling, James P Lassoie, et al. The correlational study between the community characteristics of benthic macro invertebrates and the potential ecological risk of heavy metal in Baiyangdian[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):612-621.
- [8] Tessier A, Campbell C, Bisson, S. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [9] Ikem A, Egiebor N O, Nyavor K. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, Southeastern USA[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2003, 149(1-4):51-75.
- [10] Farkas A, Erratico C, Vigano L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of River Po[J]. *Chemosphere*, 2007, 68:761-768.
- [11] Kiurski J, Vasić M V, Aksentijević S, et al. Metals distribution and particle size analysis in water and sediment of the djedinja river and dragića spring (serbia)[J]. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2010, 16(4):363-372.
- [12] Guven D E, Akinci G. Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(9):221-229.
- [13] Varol M, Şen B. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey[J]. *Catena*, 2012, 92:1-10.
- [14] Ma Z W, Chen K, Yuan Z W, et al. Ecological risk assessment of heavy

- metals in surface sediments of six major Chinese freshwater lakes[J]. *Environ Qual*, 2013, 42(2):341–350
- [15] 王立硕, 毕见霖, 王馨会, 等. 非常规水源补给城市河流表层沉积物重金属污染及风险评价 [OL].[2014-7-14]. <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13671/j.hjkxxb.2014.0822.html>.
- WANG Li-shuo, BI Jian-lin, WANG Xin-hui, et al. Characteristics and ecological risk assessment of heavy metal pollution in Unconventional supply urban river[OL].[2014-7-14]. <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13671/j.hjkxxb.2014.0822.html>.
- [16] Yang T, Liu J L, Chen Qi Y, et al. Estimation of environmental flow requirements for the river ecosystem in the Haihe River Basin, China[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 674:37–47.
- [17] 余向勇, 王金南, 吴舜泽, 等. “三水优先”的海河流域“十二五”水污染防治战略研究[J]. *环境科学与管理*, 2013, 12:191–194.
- YU Xiang-yong, WANG Jin-nan, WU Shun-ze, et al. Water pollution prevention strategy for Haihe River Basin during 12th Five-year Plan [J]. *Environmental Science and Management*, 2013, 12:191–194.
- [18] Chaudhuri D, Tripathy, Veeresh H, et al. Mobility and bioavailability of selected heavy metals in coal ash and sewage sludge-amended acid soil[J]. *Environmental Geology*, 2003, 44:419–432.
- [19] Kemp J. Downstream channel changes on a contracting, anabranching river: The Lachlan, Southeastern Australia[J]. *Geomorphology*, 2010, 121(3–4):231–244.
- [20] Costigan-Katie H, Daniels-Melinda D, Perkin J S, et al. Longitudinal variability in hydraulic geometry and substrate characteristics of a Great Plains sand-bed river[J]. *Geomorphology*, 2014, 210(1):48–58.
- [21] 冯素萍, 鞠莉, 沈永, 等. 沉积物中重金属形态分析方法研究进展[J]. *化学分析计量*, 2006, 15(4):72–74.
- FENG Su-ping, JU Li, SHEN Yong, et al. Study on speciation analysis method of heavy metal in sediments[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2006, 15(4):72–74.
- [22] Bacon J R, Hewitt I J, Cooper P. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 337(1–3):191–205.
- [23] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control a sediment logical approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975–1001.
- [24] Murray K S, Cauvet D, Lybeer M, et al. Particle size and chemical control of heavy metals in bed sediment from the Rouge River, Southeast Michigan[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33, 987–992.
- [25] Guo W H, Liu X B, Liu Z G, et al. Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2010, 2:729–736.
- [26] Zhang H, Shan B Q. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze-Huaihe region, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 399(1–3):113–120.