

达里诺尔湖生物有效态重金属的形态分布及生态风险评价

任丽敏^{1,3}, 何江^{1,2*}, 吕昌伟^{1,2}, 侯德坤¹, 樊庆云³, 汪精华¹, 张京¹, 李传镇¹, 谢志磊¹, 孙园园¹

(1.内蒙古大学环境与资源学院, 呼和浩特 010021; 2.内蒙古大学环境地质研究所, 呼和浩特 010021; 3.内蒙古环境监测中心站, 呼和浩特 010011)

摘要:以内蒙古赤峰市达里诺尔湖为研究对象, 利用 Tessier 连续提取法, 对表层沉积物及柱芯中 Cu、Zn、Pb、Cd 4 种重金属的形态进行了研究。基于形态及上覆水、过滤水和孔隙水中重金属的浓度, 探讨了重金属在水-沉积物界面间的迁移转化规律, 评价了湖泊沉积物重金属的污染状况。结果表明: 达里诺尔湖的水体环境污染是以 Cu、Pb 和 Zn 为主的多金属复合污染, Pb 有从上覆水向沉积物迁移的显著趋势, Cu 有从孔隙水向上覆水迁移的微弱趋势; 沉积物中 4 种重金属生物有效态主导形态因其元素地球化学性质的差异性而存在差异, 表层沉积物中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 生物有效态的主导形态分别为有机硫化物结合态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态, 分别占总生物有效态的 61.64%、60.72%、71.50%和 53.59%; 水平方向上, 总生物有效态重金属含量表现出从南西向北东逐渐减小的趋势; 沉积柱芯中 4 种金属有效态之和波动变化, 但在 40 cm 以下均随深度的增大呈现增加趋势。沉积物中 4 种金属的综合污染指数(RI)为 41.18~155.64, 空间分布上表现从南西向北东逐渐减小的趋势。达里诺尔湖尚处于轻微生态危害, 但南部湖区重金属污染应引起重视。

关键词: 重金属; 生物有效态; 生态风险评价; 达里诺尔湖

中图分类号: X820.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)02-0338-09 doi:10.11654/jaes.2013.02.019

Speciation Distribution and Ecological Risk Assessment of the Bio-available Heavy Metals in Lake Dalinouer, China

REN Li-min^{1,3}, HE Jiang^{1,2*}, LÜ Chang-wei^{1,2}, HOU De-kun¹, FAN Qing-yun³, WANG Jing-hua¹, ZHANG Jing¹, LI Chuan-zhen¹, XIE Zhi-lei¹, SUN Yuan-yuan¹

(1.College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China; 2.Institute of Environmental Geology, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China; 3.Inner Mongolia Environment Monitoring Center Station, Hohhot 010011, China)

Abstract: In this work, the levels and distribution characteristics of bio-available fractions of Cu, Pb, Zn and Cd in sediments of Lake Dalinouer were analyzed using a sequential extraction method to study their geochemical behaviors in lake sediment and to find their controlling factors. The migration laws of heavy metals at water-sediment interface were also discussed on the basis of metals concentration in water. The results showed that environmental problem in the studied lake was Cu, Zn, and Pb related multi-metal pollution, Pb presented a remarkable migration trend from overlying water to the sediment, while Cu showed tenuous migration characteristic from pore water to overlying water. There was a different effect on the mainly bio-available fraction of heavy metals, because of the difference of their geochemical characteristics. Cu, Pb, Zn and Cd in the sediment core were dominated with bound to organic matter, carbonates, Fe-Mn oxides and carbonate, accounted for 61.6%, 60.7%, 71.5% and 53.6%, respectively. In horizontal direction, the bio-available fractions of Cu, Pb, Zn and Cd in surface sediments present an increasing trend from the southwest to northeast part of the lake; on the vertical dimension, the total levels of bio-available metal exhibit large fluctuation, but present an increased trend with depth increasing below 40 cm. The method of potential ecological risk index presented by Hakanson is used to assess heavy metals ecological risk. The results showed that the pollution index of the four metals

收稿日期: 2012-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(40863003); 内蒙古科技厅科技引导创新项目(210058); 内蒙古大学“科技创新团队”基金(12110619)

作者简介: 任丽敏(1985—), 女, 河北唐山人, 硕士, 主要研究方向为环境地球化学、湿地科学。

* 通信作者: 何江 E-mail: ndjhe@imu.edu.cn

ranged from 41.18 to 155.64 and present an increasing trend from southwest to northeast parts of the studied lake, indicated that the whole potential ecological risk of all heavy metals in Lake Dalinouer was low, and the pollution of southern lake should be taken into consideration seriously.

Keywords: heavy metals; bio-available fractions; ecological risk assessment; Lake Dalinouer

沉积物是湖泊生态系统的重要组成部分,进入湖泊的重金属通过絮凝或沉淀作用以不同形态存在于沉积物中,并在特定环境地球化学条件下会重新向上覆水体释放,成为潜在污染源^[1-2]。虽然沉积物中重金属总量分析可以提供沉积物的污染状况,但不能真实反应其潜在的生态危害性。重金属的赋存形态很大程度上决定了重金属的环境行为和生物效应。水体沉积物中重金属的迁移转化、毒性及其潜在环境危害则取决于生物有效态重金属含量^[3-4]。研究重金属在沉积物中的形态分布和生物有效性,对水环境污染防治及提高对污染物可能产生的环境效应预测能力具有重要意义^[5]。

达里诺尔湖(E116°26′~116°45′,N43°13′~43°23′)位于内蒙古自治区赤峰市克什克腾旗西部,南依浑善达克沙地,是内蒙古四大湖泊之一。湖泊面积约 228 km²,湖盆东浅西深,平均水深 6.8 m,最大水深达 13 m,储水量约 1.6×10⁹ m³。湖区位于中温带半湿润和半干旱区过渡带,年降水量 350~400 mm,年蒸发量 1287 mm^[6]。达里诺尔湖属堰塞湖,无外流河流,湖泊补给水源主要来自贡格尔河、沙里河、耗来河、亮子河等入湖河流(图 1)及地下水和雨水,湖水的主要损耗方式为蒸发。水质类型为碳酸钠 I 型水,盐分以碳酸盐为主,总碱度高达 53.57 mmol·L⁻¹,pH 平均值

为 9.50。近年来,由于气候干旱和人类活动的影响,水位连年下降,湖泊面积逐年萎缩,水体盐碱度不断增高,对达里诺尔国家自然保护区内的珍稀候鸟、渔业生产以及周边区域的可持续发展构成了潜在威胁和风险。

本文针对达里诺尔湖现状,选取湖泊水体及沉积物为研究对象,测定了样品中重金属元素 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的含量,并结合 Tessier 连续提取法重点对沉积物中不同形态的重金属进行了分析,探讨达里诺尔湖水体中重金属的迁移转化规律和沉积物中生物有效态重金属的空间污染分布状况。采用 Hakanson 潜在生态危害系数法对生物有效态重金属的潜在危害程度进行了初步评价,以便加深对达里诺尔湖潜在生态风险的认识,为达里诺尔湖水体沉积物重金属的污染防治和水环境质量的综合评价等提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集及保存

依据《湖泊生态系统观测方法》,针对湖泊现有水域面积及湖泊生态系统类型设置 8 个采样点。于 2011 年 8 月对达里诺尔湖进行了系统的现场监测和样品采集(图 1)。每个样点采集 3 份上覆水水样,混合均匀装入预先用硝酸浸泡并清洗过的聚乙烯瓶中,

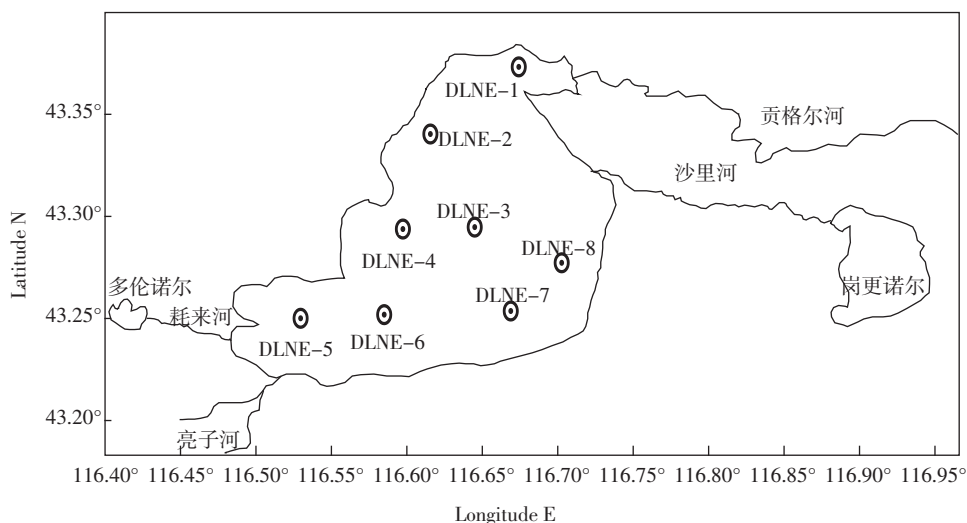


图 1 达里诺尔湖采样点分布

Figure 1 Distribution of sampling sites of the Dalinuoer Lake

用硝酸酸化至 $\text{pH}<2$; 其中 1 份水样现场过 $0.45\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维素滤膜获得过滤水, 于 $4\ ^\circ\text{C}$ 下保存。沉积物样用挪威 Swedaq 公司产 KC mod A och B 型无扰动采样器采集, 取 $0\sim 10\ \text{cm}$ 作为表层沉积物, 表层沉积物离心, 上清液过 $0.45\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维素滤膜得到孔隙水; 沉积物柱芯样品以 $2\ \text{cm}$ 间隔分层; 样品装入聚乙烯塑料袋封口后, 回实验室于 $-24\ ^\circ\text{C}$ 冷冻保存。采样点用 GPS 定位。

1.2 样品的处理及测定

水样: 取上覆水 $100\ \text{mL}$ 放入 $200\ \text{mL}$ 烧杯中, 加入 $5\ \text{mL}$ 硝酸, 在电热板上加热消解 (不沸腾), 蒸至 $10\ \text{mL}$ 左右, 加入 $5\ \text{mL}$ 硝酸和 $2\ \text{mL}$ 高氯酸, 继续消解, 直至 $1\ \text{mL}$ 左右。取下冷却, 加水溶解残渣, 用水定容至 $100\ \text{mL}$, 冷藏待测。取 0.2% 硝酸 $100\ \text{mL}$, 按上述相同程序操作, 以此作为空白样。过滤水与孔隙水直接测定。

沉积物: 实验前将沉积物样品解冻, 室温下自然风干、压碎, 用尼龙筛去除泥样中碎沙、石块等颗粒物, 筛取 $<63\ \mu\text{m}$ 部分用于形态分析^[7]。重金属的形态分析采用 Tessier^[8] 分级连续提取法 (表 1)。

重金属浓度分析: 根据各元素浓度的差异, 水样中 Cu、Pb、Zn、Cd 以及沉积物中 Cd 采用石墨炉原子吸收 (Perkin Elmer AA800, USA) 光谱法测定, 沉积物中 Cu、Pb、Zn 采用火焰原子吸收光谱法测定。所有样品均设置 2 个平行样, 数据自动读取 3 次, 取平均值, 样品空白仪器自动扣除。实验中所用的试剂除酸为优级纯外, 余者均为分析纯; 实验过程所用水均为二次去离子水, 分析过程中所用的聚乙烯和玻璃容器均在 14% 的硝酸溶液中浸泡 $24\ \text{h}$ 以上, 并用二次去离子水冲洗干净。测试过程中还进行了重复样和中国国家标准样品分析 (Cu, GSB 02-1182-2000; Pb, GSB 02-1183-2000; Zn, GSB 02-1184-2000; Cd, GSB 02-

1185-2000), Cu、Pb、Zn 和 Cd 的加标回收率在 $95\%\sim 110\%$ 之间, 相对标准偏差 $<5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 上覆水和表层沉积物孔隙水中重金属浓度

在水体重金属元素迁移转化过程中, 浓度梯度是元素扩散的重要机制之一。孔隙水与上覆过滤水中重金属的浓度差异不仅可指示重金属的迁移扩散方向, 也影响重金属在固液两相间的分配及水体中重金属的生物毒性。上覆水和沉积物中的孔隙水在湖泊生态系统重金属的地球化学循环中起着重要的作用。根据质量作用原理, 当金属的浓度比差异大于一个数量级时, 作为可交换的金属离子就会产生迁移交换作用。在水-沉积物界面附近, 水的扰动作用使孔隙水与上覆水不停地进行交换, 从而影响了上覆水中重金属的含量^[9]。

样品测定结果 (表 2) 显示, 达里诺尔上覆过滤水中 Pb 的含量是表层沉积物孔隙水的 $17.43\sim 48.66$ 倍, 表现出由上覆水通过孔隙水的桥梁作用向沉积物迁移的显著趋势。表层沉积物孔隙水中 Cu (除 DLNE-6 和 DLNE-8) 的含量是上覆过滤水的 $1.41\sim 4.13$ 倍, 可能有从孔隙水向上覆水迁移的微弱趋势。DLNE-6 和 DLNE-8 恰好相反, 上覆过滤水中 Cu 含量分别是孔隙水的 66.04 倍和 2.08 倍; 特别是 DLNE-6 表现出由上覆水通过孔隙水的桥梁作用向沉积物迁移的显著趋势, 可能因为 DLNE-6 离旅游区较近, 受人为污染比较严重。上覆过滤水与孔隙水中 Zn 的含量基本保持平衡状态。与贵州红枫湖相比^[10], 达里诺尔湖上覆水中溶解态 Cu、Pb、Zn 含量均高于红枫湖, 分别占上覆水中 Cu、Pb、Zn 总量的 51.87% 、 61.21% 和 42.29% , 这可能与达里诺尔湖地处半干旱地区, 水体蒸发浓缩作用强烈有关。另外, 达里诺尔湖较深, 上覆水受水体

表 1 沉积物重金属不同形态的提取方法

Table 1 Sequential extraction method of heavy metal in sediments

形态	提取方法
I. 可交换态	取 $1.000\ \text{g}$ 沉积物样品, 于离心管中, 加 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化镁 (HCl 调 pH 至 7.0) $8\ \text{mL}$, 在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 下振荡 $1\ \text{h}$, 离心取上清液。向残余物中加二次水 $4\ \text{mL}$, 离心取上清液, 两次上清液合并至 $25\ \text{mL}$ 容量瓶, 0.2% 硝酸定容待测。
II. 碳酸盐结合态	将 I 的残渣加 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa (用醋酸调 $\text{pH}=5.0$) $8\ \text{mL}$, 在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 下连续振荡 $5\ \text{h}$, 余下操作同第 1 步。
III. 铁锰氧化物结合态	将 II 的残渣加 $20\ \text{mL}\ 0.04\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 用 25% HAc 溶液配制的盐酸羟胺, 在 $(96\pm 3)^\circ\text{C}$ 中恒温断续振荡 $6\ \text{h}$, 余下操作同第 1 步。
IV. 有机硫化物结合态	在 III 的残渣中加 $0.02\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸 $3\ \text{mL}$, $5\ \text{mL}\ 30\%$ 的过氧化氢, $(85\pm 2)^\circ\text{C}$ 下断续振荡 $2\ \text{h}$, 加 30% 的过氧化氢 (用 HNO_3 调 $\text{pH}=2.0$) $3\ \text{mL}$, $(85\pm 2)^\circ\text{C}$ 下振荡 $3\ \text{h}$, 冷却到 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$, 加 $5\ \text{mL}\ 3.2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵 (20% 硝酸配制), 稀释到 $20\ \text{mL}$, 振荡 $30\ \text{min}$ 后离心 $15\ \text{min}$, 取上清液。再向残余物中加去离子水 $4\ \text{mL}$, 离心 $15\ \text{min}$ 后, 合并所有上清液过滤于 $25\ \text{mL}$ 容量瓶, 0.2% 硝酸定容待测。
V. 残渣态	在 IV 的残渣中加 $10\ \text{mL}\ \text{HF}$ 及 $2\ \text{mL}\ \text{HClO}_4$, 在恒温电热板上 $130\ ^\circ\text{C}$ 蒸发至近干, 加入 $10\ \text{mL}\ \text{HF}$ 及 $1\ \text{mL}\ \text{HClO}_4$ 蒸至近干, 再加入 $1\ \text{mL}\ \text{HClO}_4$ 升高温度, 蒸发至白烟冒尽。残余物用 $20\%\ \text{HNO}_3$ 溶解。

的对流扩散作用影响较小,使可溶性的重金属含量很难达到均一化。Cd 在上覆水、过滤水和表层沉积物孔隙水中均未检出,这主要与达里诺尔湖水体平均 pH 在 9.50 以上,Cd 以沉淀形式存在于沉积物中有关。因为当水体 pH=9.00 时,Cd²⁺即开始生成 Cd(OH)₂ 沉淀^[11]。

从表 2 可以看出,上覆水体中金属浓度呈现 Pb>Cu>Zn 的趋势,Pb 污染应引起高度重视。依据《中华人民共和国地表水环境质量标准(GB 3838—2002)》,达里诺尔湖上覆水中 Cd 含量低于 I 类水质标准,Cu 和 Zn 低于 II 类水质标准,Pb 的含量较高,超过 V 类水质标准。

2.2 表层沉积物(0~10 cm)中生物有效态重金属的形态分布特征

残渣态重金属主要来源于天然矿物,稳定存在于石英和粘土矿物等结晶矿物晶格中,对生物无效^[12]。

本文把 Tessier 逐级提取的前 4 态(表 3)作为生物有效态来进行讨论。表层沉积物中,4 种重金属的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机硫化物结合态占生物有效态总量的平均百分比如下:Cu 分别为 2.28%、15.71%、20.34%和 61.64%;Zn 分别为 0%、14.55%、71.50%和 13.99%;Pb 分别为 1.05%、60.72%、33.76%和 4.46%;Cd 分别为 6.94%、53.59%、33.64%和 5.82%。

有机硫化物结合态和铁锰氧化物结合态分别为 Cu 和 Zn 生物有效态的主导形态。Cu 是典型的亲硫元素,自然界中的 Cu 主要以硫化物和含硫酸盐矿物形式存在^[13]。有研究^[14]表明,自然水体中的 Cu 几乎均与有机物结合,以络合态存在($r^2=0.713, P<0.05$)。近年来,达里诺尔湖水体中有机污染物质逐年增加,加之水体中 COD_{Cr} 大部分年份均超标(平均值为 173.90 mg·L⁻¹)^[15-16],水体常年处于还原环境,有利于有机物

表 2 达里诺尔湖上覆水、过滤水和表层沉积物孔隙水中重金属的分布(μg·L⁻¹)
Table 2 Heavy metal distribution of overlying water, filtered water and sediment pore water in the Dalinouer Lake(μg·L⁻¹)

重金属		DLNE-1	DLNE-2	DLNE-3	DLNE-4	DLNE-5	DLNE-6	DLNE-7	DLNE-8	标准
Cu	上覆水	44.77	44.58	46.11	50.51	54.34	56.38	65.56	62.50	≤1000*
	过滤水	17.98	19.13	22.51	27.10	30.23	31.70	33.67	37.95	
	孔隙水	51.80	53.32	51.66	53.28	124.72	0.48	47.52	18.24	
Pb	上覆水	193.53	176.62	223.38	188.85	230.94	234.53	231.29	244.60	≤100**
	过滤水	96.40	117.27	103.24	132.73	117.27	139.57	165.47	183.09	
	孔隙水	5.53	2.41	—	6.37	6.32	—	6.70	—	
Zn	上覆水	50.13	13.01	6.75	27.81	17.78	15.77	27.81	25.55	≤1000*
	过滤水	14.02	9.00	—	19.03	7.50	3.99	9.50	15.02	
	孔隙水	12.48	7.58	2.96	7.38	8.75	2.14	17.63	2.36	

注:Cd 均未检出;“—”表示未检出。* 地表水环境质量标准 GB 3838—2002(II 类);** 地表水环境质量标准 GB 3838—2002(V 类)。

表 3 表层沉积物中重金属的有效态含量(n=8)
Table 3 The contents of bio-available fractions heavy metal in surface sediment(n=8)

重金属		可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机硫化物结合态
Cu/mg·kg ⁻¹	min	0.03	0.86	0.71	2.00
	max	0.40	1.24	1.81	6.82
	ave	0.16	1.09	1.41	4.28
Pb/mg·kg ⁻¹	min	—	6.47	4.53	0.30
	max	0.69	12.32	7.59	1.33
	ave	0.18	10.40	5.78	0.76
Zn/mg·kg ⁻¹	min	—	1.61	5.15	0.87
	max	—	2.17	12.68	2.95
	ave	—	1.84	9.04	1.77
Cd/μg·kg ⁻¹	min	2.03	26.07	9.89	0.45
	max	17.44	107.38	77.12	13.60
	ave	9.35	72.17	45.31	7.84

注:“—”表示未检出。

累积,导致沉积物中有机硫化物结合态 Cu 累积。铁锰氧化物结合态是金属元素与 Fe-Mn 氧化物吸附结合或本身就成为氢氧化物沉淀的部分,一般具有较大的比表面积^[17]。Zn 的铁锰氧化物结合态占生物有效态总量的 71.50%,这与 Zn 在土壤和沉积物中与铁锰氧化物相结合具有高稳定常数的结论较为吻合^[18]。随体系 pH 升高,粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,对重金属离子的吸附力增强,同时生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀的机会增大,从而导致铁锰氧化物结合态含量随 pH 升高而升高。达里诺尔湖常年处于碱性环境(pH 平均为 9.50),故高 pH 条件下铁锰氧化物对 Zn 的吸附与沉淀起主导作用。

有机质在地表地球化学中起重要作用,有机质降解为沉积物早期成岩过程提供了最为重要的驱动力。氧化剂按生物地球化学模式^[19-20]有序参与有机质的降解,理想状态下,随着深度增加,沉积剖面上氧化带、低氧带、硫化物带和甲烷带作为有机质氧化电子受体的顺序分别为 $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{Mn}(\text{IV}) > \text{Fe}(\text{III}) > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$ 。达里诺尔湖大部分湖区水深在 8~9 m 以上,大气复氧难以到达湖底,易于形成厌氧环境,铁锰氧化物在充当有机质降解电子受体的过程中,导致铁锰氧化物结合

态和有机硫化物结合态的重金属释放出来,形成二次污染。达里诺尔湖表层沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的铁锰氧化物结合态和有机硫化物结合态之和占总有效态平均百分比分别为 81.98%、38.22%、85.49%和 39.46%,尤其是 Cu 和 Zn 的厌氧释放应引起高度重视。

碳酸盐结合态为 Pb 和 Cd 生物有效态的主导形态。碳酸盐过饱和是天然水体中碳酸盐沉淀的必要条件,当饱和系数大于 1 时,湖水中碳酸盐达过饱和。计算得知,近 30 余年来达里诺尔湖碳酸盐饱和系数在 31.59~166.92 之间,为碳酸盐沉淀的生成提供必要条件。碳酸盐对重金属的控制,可以通过重金属难溶化合物的溶度积大小进行分析。 CuCO_3 、 ZnCO_3 、 PbCO_3 、 CdCO_3 的 K_{sp} 分别为 1.4×10^{-10} 、 1.46×10^{-10} 、 7.4×10^{-14} 、 1.0×10^{-12} ,故 Pb 和 Cd 更易被碳酸盐控制以沉淀形式存在。此外,由于 Cd^{2+} 半径(0.97 Å)和 Ca^{2+} 半径(0.99 Å)相近, Cd^{2+} 易替换碳酸盐矿物中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ^[21]。Cd 的可交换态占生物有效态总量的平均百分比为 6.94%,高于可交换态的 Cu、Pb、Zn(2.28%、1.05%、0%),揭示 Cd 具有较强的地球化学活性与潜在生态风险。

从空间分布来看(图 2),表层沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 生物有效态的总含量都表现出从南西向东北

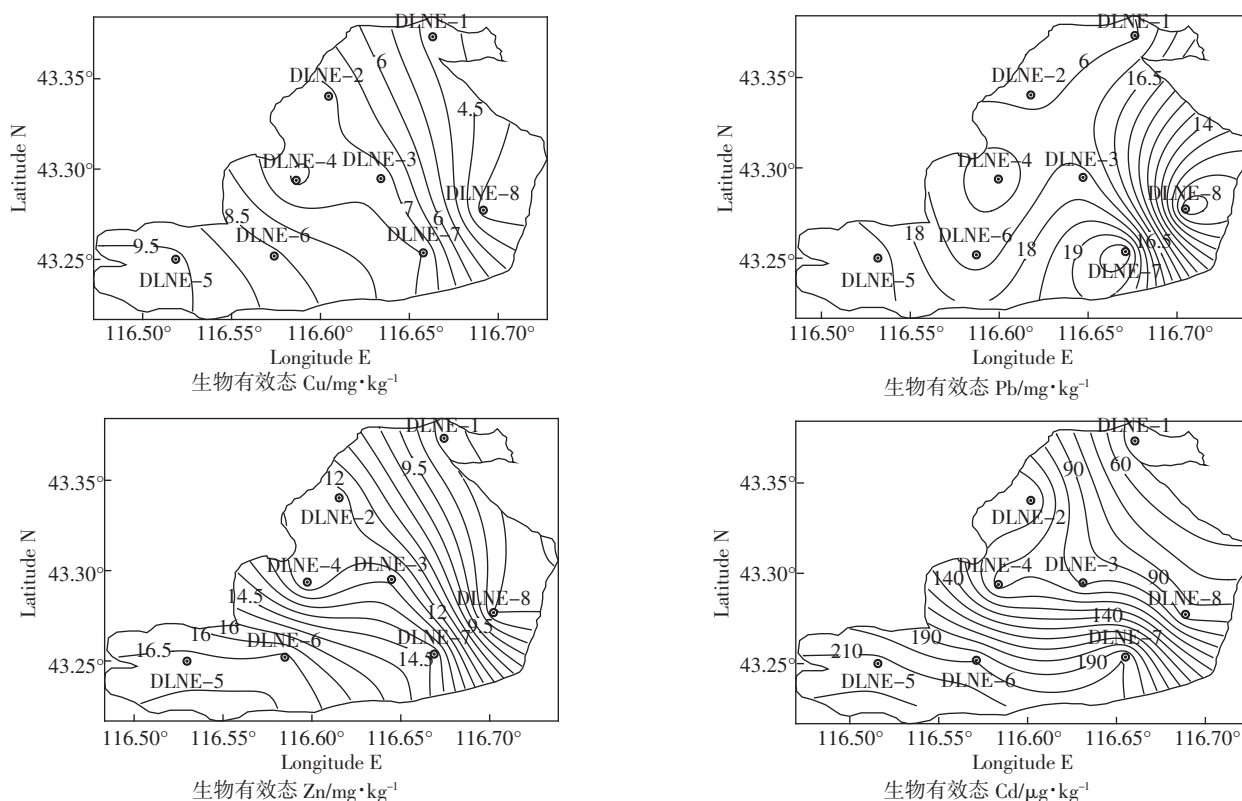


图 2 表层沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的生物有效态水平分布

Figure 2 The horizontal distribution of bio-available fractions of Cu, Pb, Zn, Cd in surface sediment

逐渐减小的趋势。高值区均出现在 DLNE-5、DLNE-6、DLNE-3 等站位,低值区出现在 DLNE-1 站位。这可能与 DLNE-5、DLNE-6、DLNE-3 等站位处于深水区(8~9 m)有关,因为水深影响波浪对水-沉积物界面的扰动和大气复氧,深水区水-沉积物界面处于稳定的还原环境。此外,亮子河和耗来河从达里诺尔南西方向入湖,流域岩石、矿物经过风化和侵蚀作用产生的碎屑物质随入湖河流进入达里诺尔湖,也可能是造成高值的重要原因。

2.3 沉积柱芯中生物有效态重金属形态分布特征

在 DLNE-1、DLNE-3 和 DLNE-5 沉积柱芯中(图 3),有机硫化物结合态为 Cu 生物有效态的主导形态,占生物有效态总量的平均百分比分别为 54.21%、61.62%、67.71%。铁锰氧化物结合态为 Zn 生物有效态的主导形态,占生物有效态总量的平均百分比分别为 66.09%、69.01%、69.32%。碳酸盐结合态为 Cd 生物有效态的主导形态,占生物有效态总量的平均百分比分别为 62.91%、56.99%、59.65%。DLNE-1 和 DLNE-5 沉积柱芯中,铁锰氧化物结合态为 Pb 生物有效态的主导形态,占生物有效态总量的平均百分比分别为 43.74%和 52.34%,而 DLNE-3 中碳酸盐结合态为 Pb 生物有效态的主导形态,占生物有效态总量的平均百分比为 70.02%。4 种重金属在柱芯中的主导形态形成原因与表层沉积物相同。

通过湖泊沉积柱芯中不同层位重金属的含量分布研究,可以了解研究区域重金属的累积叠加历史,反映不同历史阶段人类活动对所研究区域重金属的影响情况^[22]。总体上(图 4),柱芯中 Cu、Pb 的有效态之和在 0~8 cm 范围内呈现随深度减小而降低的趋势。DLNE-5 中,Pb 的有效态之和在 20~28 cm 范围内呈现随深度增加而降低的趋势,这可能与沉积物的早期成岩作用有关。有机质降解为早期成岩过程提供重要驱动力。铁锰氧化物在充当有机质降解氧化剂过程中,释放出与其结合的 Pb,并向上、下层沉积物发生扩散迁移^[23-24]。Zn、Cd 的有效态之和在 0~26 cm 范围内呈现出随深度减少而增加的趋势,一方面可能与近年来人类活动以及地表径流有关,呈现污染叠加的现象,另一方面也可能是表层沉积物沉积年代较短,未能与周围环境发生充分的化学反应^[25];3 个柱芯中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的有效态之和在 40 cm 以下均呈现出随深度增加而增加的趋势,可能与当时气候与环境有利于流域土壤的侵蚀和风化有关。

2.4 沉积物中生物有效态重金属的潜在生态风险评价

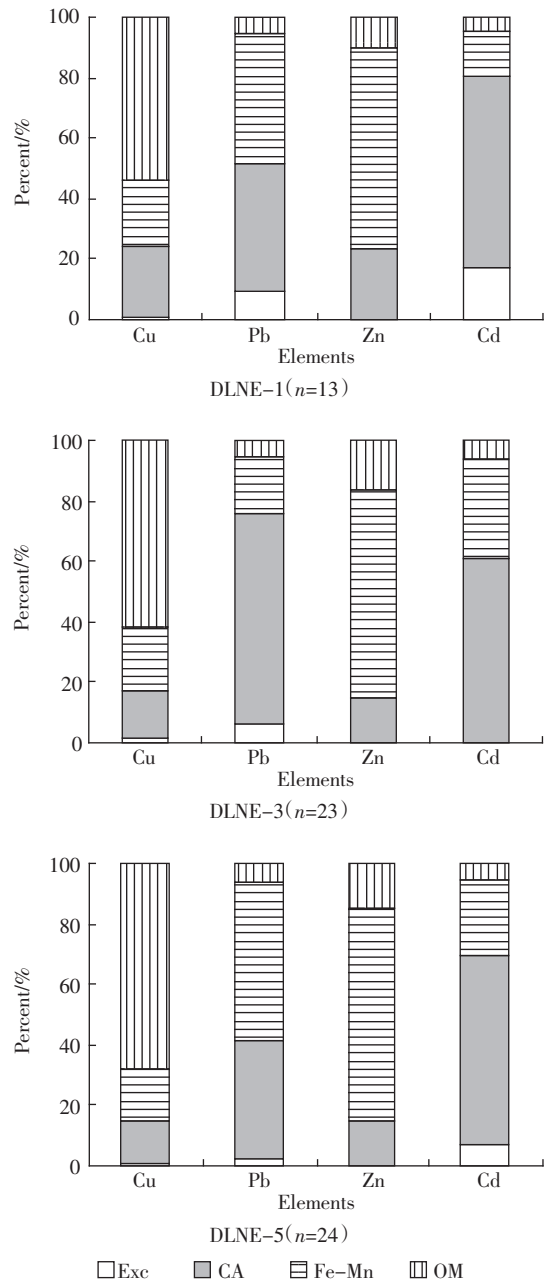


图 3 沉积柱芯中生物有效态 Cu、Pb、Zn、Cd 的平均百分比分布

Figure 3 The percentage of bio-available fractions of Cu, Pb, Zn, Cd in sediment cores

本文采用瑞典科学家 Hakanson^[26]提出的潜在生态风险指数法对达里诺尔湖沉积物进行评价。潜在生态风险指数法综合考虑了重金属的毒性、在沉积物中普遍的迁移转化规律和评价区域对重金属污染的敏感性,以及重金属区域背景值的差异,可以综合反映沉积物中重金属的潜在生态影响^[27]。根据这一方法,沉积物中第 i 种重金属的潜在生态危害系数 E_i 及沉积物中多种重金属的潜在生态危害指数 RI 可分别表示为:

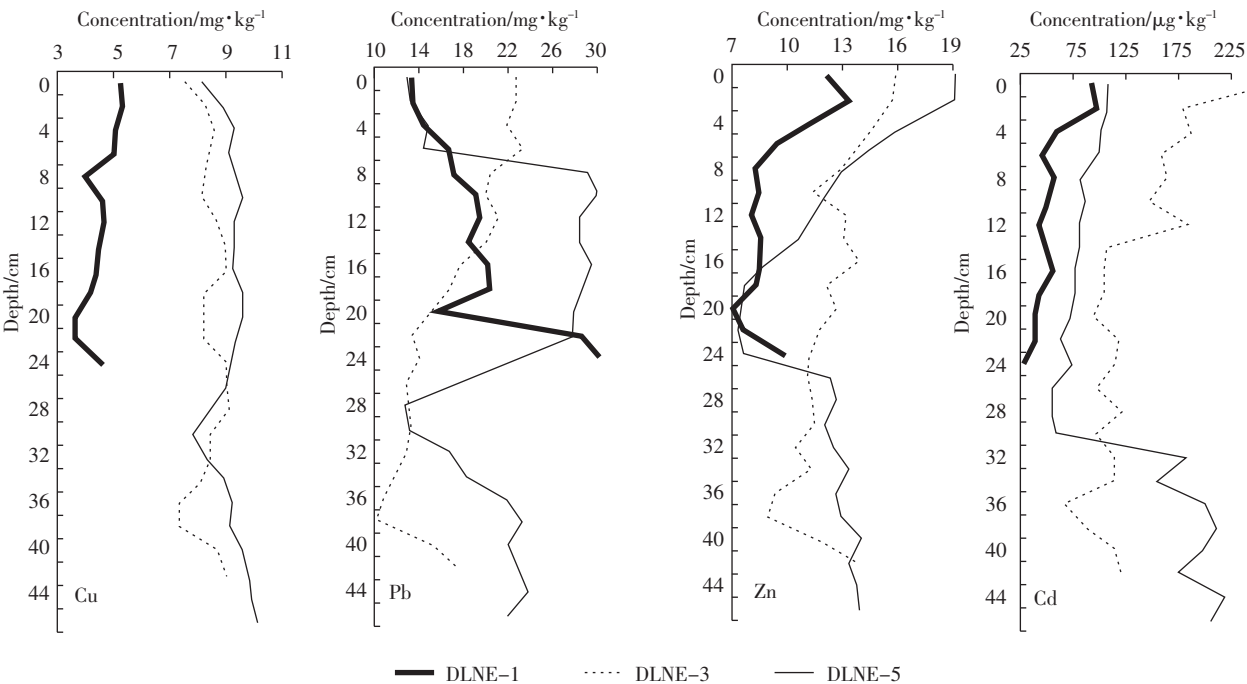


图 4 沉积物柱芯中总有效态重金属的垂向分布

Figure 4 The vertical distribution of total bio-available fractions in sediment cores

$$E_r^i = E_r \times C_f^i$$
$$RI = E_r^i = T_r^i \times C_f^i = E_r \times C_{\text{表层}}^i / C_n^i$$

式中： C_f^i 为重金属的富集系数（ $C_f^i = C_{\text{表层}}^i / C_n^i$ ）； $C_{\text{表层}}^i$ 为表层沉积物重金属*i*浓度的实测生物有效态总量值； T_r^i 为重金属*i*的毒性系数，它主要反映重金属的毒性水平和生物对重金属污染的敏感程度； C_n^i 为计算所需的参照值。

达里诺尔区域主要土壤类型为栗钙土，文献[13]中栗钙土 Cu、Pb、Zn、Cd 含量分别为 16.8、19.3、65.1、0.057 mg·kg⁻¹，根据达里诺尔湖表层和各沉积柱芯中各元素生物有效态之和占重金属总量的平均百分比计算出本文需要的参照值 C_n^i （表 4）。

评价结果（表 5）显示，单个重金属 Cu、Pb 和 Zn

表 4 重金属参照值 C_n^i 和毒性系数 T_r^i
Table 4 Reference value and toxic factor

金属元素	Cu	Pb	Zn	Cd
$C_n^i/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	5.02	11.14	13.92	0.047
T_r^i	5	5	1	30

的潜在危害系数均小于40，属于轻微生态危害，Cd 的潜在危害系数（除 DLNE-1， $E_r^i=27.94$ ）在 50~140 之间，处于中-强度生态危害。以沉积物中 4 种重金属的潜在危害指数来评价， RI 值（除 DLNE-5， $RI=155.64$ ）均小于 150，所以，重金属综合污染程度为轻微生态危害。表层沉积物中 4 种重金属的潜在生态危害指数 RI 水平分布（图 5）呈现出从南西向北东逐渐减少的

表 5 Hankanson 重金属生物有效态生态危害指数评价结果

Table 5 Evaluations results of bio-available fractions heavy metal ecological risk index

采样点	E_r^i (Cu)	E_r^i (Pb)	E_r^i (Zn)	E_r^i (Cd)	RI
DLNE-1	4.75	7.89	0.59	27.94	41.18
DLNE-2	7.10	7.92	0.88	83.68	99.57
DLNE-3	7.27	7.95	0.93	62.44	78.59
DLNE-4	6.86	7.43	0.86	67.81	82.96
DLNE-5	9.57	8.40	1.20	136.47	155.64
DLNE-6	8.59	7.72	1.20	127.33	144.83
DLNE-7	7.45	8.95	1.03	127.96	145.40
DLNE-8	3.77	5.22	0.57	54.02	63.58

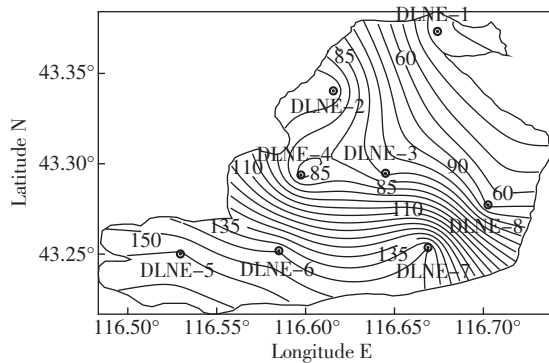


图5 表层沉积物中4种重金属的潜在生态危害指数 RI 水平分布

Figure 5 The horizontal distribution of RI in surface sediment

趋势,与表层各重金属的生物有效态总量水平分布趋势一致,南部湖区的污染应引起高度重视。

3 结论

Pb 在水体中的含量呈现表层沉积物孔隙水>上覆水>过滤水的趋势,有从上覆水向沉积物迁移的显著特征;孔隙水中 Cu 含量大于上覆水(除 DLNE-6 和 DLNE-8),有从孔隙水向上覆水迁移的微弱趋势。上覆过滤水与孔隙水中 Zn 的含量(除 DLNE-8)基本保持平衡状态。表层沉积物中生物有效态重金属表现出从南西向北东逐渐减小的趋势;重金属生物有效态主导形态因其元素的地球化学性质的差异性而存在差异,表层沉积物中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的生物有效态的主导形态分别为有机硫化物结合态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态,分别占总生物有效态的 61.64%、60.72%、71.50%和 53.59%;总生物有效态重金属含量从湖区南西向北东逐渐减小。

潜在生态风险评价表明,沉积物中 4 种金属的综合污染指数(RI)为 41.18~155.64,其中 Cd 的潜在生态危害性最大;空间分布上表现出从南西向北东降低的趋势,达里诺尔湖尚处于轻微生态危害,但南部湖区重金属污染应引起重视。

参考文献:

- [1] Wang Ya-wei, Yuan Chun-gang, Jin Xi-long, et al. Application of chemometrics methods for the estimation of heavy metals contamination in river sediments[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(4): 540-544.
- [2] O'Connor D J, Connolly J P. The effect of concentration of adsorbing solids on the Partition coefficient[J]. *Water Res*, 1980, 14: 1517.
- [3] Korfai I S, Davies B E. A comparison of metals in sediments and water in the river Nahr-Ibrahim, Lebanon: 1996 and 1999[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2003, 25: 41-50.
- [4] Bernhard A Zarcinas, Stephen L Rogers. Copper, lead and zinc mobility and bioavailability in a river sediment contaminated with paint stripping residue[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2002, 24, 191-203.
- [5] 刘爱菊,王洪海,潘嘉芬,等.孝妇河表层沉积物中重金属赋存形态与微生物群落组成[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(8): 1103-1109.
LIU Ai-ju, WANG Hong-hai, PAN Jia-fen, et al. Relationship between heavy metals speciation and microbial community structure in surface sediment of Xiaofu[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(8): 1103-1109.
- [6] Xiao J L, Si B, Zhai D Y, et al. Hydrology of Dali Lake in central-eastern Inner Mongolia and Holocene East Asian monsoon variability[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2008, 40(1): 519-528.
- [7] 陈静生,王飞越,陈江麟.论小于 63 μm 粒级作为水体颗粒物重金属研究介质的合理性及有关粒级转换模型研究[J]. *环境科学学报*, 1994, 14(4): 419-425.
CHEN Jing-sheng, WANG Fei-yue, CHEN Jiang-lin. Relation of aquatic particulate grain size to heavy metals concentrations in Eastern Chinese Rivers[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1994, 14(4): 419-425.
- [8] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [9] 樊庆云,何江,薛红喜,等.南海湖沉积物重金属形态分布及其对水质影响的研究[J]. *沉积学报*, 2007, 25(4): 612-618.
FAN Qing-yun, HE Jiang, XUE Hong-xi, et al. Heavy metals speciation in sediments and effect on water quality in Nanhai Lake [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(4): 612-618.
- [10] 田林锋,胡继伟,秦樊鑫,等.重金属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 Lin-feng, HU Ji-wei, QIN Fan-xin, et al. Distribution of heavy metal elements in the water body from Lake Hongfeng[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(3): 481-489.
- [11] 陈静生,等.水环境化学[M].北京:高等教育出版社,107-108.
CHEN Jing-sheng, et al. Water environmental chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 107-108.
- [12] 刘晓端,徐清,葛晓立,等.密云水库沉积物中金属元素形态分析研究[J]. *中国科学 D 辑*, 2005, 35(增刊 1): 288-295.
LIU Xiao-duan, XU Qing, GE Xiao-li, et al. Distribution of heavy metal in sediment of Miyun Reservoir [J]. *Science in China, Ser D*, 2005, 35(Suppl 1): 288-295.
- [13] 王云.土壤环境元素化学[M].北京:中国环境科学出版社,1995.
WANG Yun. Soil environmental chemistry[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995.
- [14] Apte S C, Gardner M J, Ravenscroft J E, et al. Examination of the range of copper complexing ligands in natural waters using a combination of cathodic stripping voltammeter and computer simulation[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 235: 287-297.
- [15] 梁喜珍.内蒙古达里诺尔湖水环境质量研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2010.

- LIANG Xi-zhen. Water quality assessment of the Lake Dalinuoer[D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2010.
- [16] 萨茹拉. 达里诺尔自然保护区现状调查以及综合管理对策分析[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学, 2010.
- SA Ru-la. An investigation on status and integrated management strategies for Dalinuoer Nature Reserve[D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2010.
- [17] Campanella L, D'Orazio D, Petronio B M, et al. Proposal for a metal speciation study in sediments[J]. *Analytical Chemica Acta*, 1995, 309: 387-393.
- [18] Kuo S, Heilman P E, Baker A S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter[J]. *Soil Science*, 1983, 135: 101-109.
- [19] Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(7): 1075-1090.
- [20] 邹建军. 长江口邻近海域缺氧区营养盐及痕量金属的生物地球化学过程研究[D]. 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2008.
- ZOU Jian-jun. Biogeochemical processes of nutrients and trace metals in the hypoxia zone in the adjacent area of Yangtze Estuary[D]. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [21] Wu Zhi-hao, He Meng-chang, Lin Chun-ye, et al. Distribution and speciation of four heavy metals (Cd, Cr, Mn and Ni) in the surficial sediments from estuary in Daliao River and Yingkou Bay [J]. *Environ Earth Sci*, 2011, 63(1): 163-175.
- [22] 张文斌, 余 辉. 洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究[J]. 环境科学, 2012, 33(2): 399-405.
- ZHANG Wen-bin, YU Hui. Vertical distribution characteristics of nutrients and heavy metals in sediments of Lake Hongze[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 33(2): 399-405.
- [23] 张晓晓. 黄河下游水体及河口湿地沉积物中重金属的变化特征研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2010.
- ZHANG Xiao-xiao. The variance characteristic of heavy metals in the lower reaches of the Yellow River and sediments of estuarine wetland [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.
- [24] Barbanti A, Bergamini M, Frascari F, et al. Diagenetic processes and nutrient fluxes at the sediment-water interface, Northern Adriatic Sea, Italy[J]. *Marine and Freshwater Research*, 1995, 46(1): 55-68.
- [25] 罗文艺, 靳孟贵, 何巧林, 等. 黄河河南段河漫滩沉积柱重金属元素分布规律[J]. 人民黄河, 2008, 30(9): 53-57.
- LUO Wen-yi, JIN Meng-gui, HE Qiao-lin, et al. Distribution characteristics of heavy metals in sediments of the Henan section of the Yellow River[J]. *Yellow River*, 2008, 30(9): 53-57.
- [26] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [27] 冯慕华, 龙江平, 喻 龙, 等. 辽东湾东部浅水区沉积物中重金属潜在生态评价[J]. 海洋科学, 2003, 27(3): 52-56.
- FENG Mu-hua, LONG Jiang-ping, YU Long, et al. Ecological risk evaluation of heavy metals of marine sediments in Liaodong Bays Shallow Waters[J]. *Marine Sciences*, 2003, 27(3): 52-56.