

张俊华, 卢翠玲, 刘玉寒, 等. 开封城郊河道底泥重金属形态垂向分布特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(6): 1192–1201.

ZHANG Jun-hua, LU Cui-ling, LIU Yu-han, et al. Vertical distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in core sediments from Kaifeng suburban rivers[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6): 1192–1201.

开封城郊河道底泥重金属形态垂向分布特征及风险评价

张俊华^{1,2}, 卢翠玲^{1,2}, 刘玉寒^{1,2}, 王洪涛^{1,2}

(1.河南大学环境与规划学院, 黄河文明传承与现代化建设河南省协同创新中心, 河南 开封 475004; 2.河南大学资源与环境研究所, 河南 开封 475004)

摘要: 为了解开封河流底泥中重金属垂直迁移与生态风险问题, 分层采集了开封城郊三条河道底泥剖面样品, 采用连续提取法测定底泥中 Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 Pb 等 6 种重金属的赋存形态及总量, 用风险评估编码法进行底泥重金属的污染评价。结果表明, 底泥样点中 Cd、Cu、Zn 和 Pb 含量远高于中国水系沉积物背景值, 不同采样点底泥剖面中重金属形态含量随深度变化特征存在显著差异, 且没有呈现出一定的分布规律性; 河流下游底泥剖面样点中 Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 Pb 含量高于河流上游底泥中重金属含量, Cd 和 Zn 以弱酸可提取态与残渣态为主, Cr、Cu、Ni 和 Pb 以残渣态为主。风险评估编码法评价结果表明, 表层(0~10 cm)底泥重金属对环境构成的风险大小依次为 Cd>Zn>Cu>Ni>Cr>Pb; 在剖面上, Cd 以高和极高风险等级为主, Zn 处于中等风险到高风险等级之间, Cu 和 Ni 处于轻微到中等风险等级之间, Cr 和 Pb 以轻微风险级为主。

关键词: 开封城郊; 底泥剖面; 重金属形态; 风险评价; 资源化利用

中图分类号: X820.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)06-1192-10 doi:10.11654/jaes.2016-1529

Vertical distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in core sediments from Kaifeng suburban rivers

ZHANG Jun-hua^{1,2}, LU Cui-ling^{1,2}, LIU Yu-han^{1,2}, WANG Hong-tao^{1,2}

(1.School of Environment and Planning, Collaborative Innovation Center on Yellow River Civilization of Henan Province, Kaifeng 475004, China; 2.Institute of Nature Resources and Environmental Science Research, Kaifeng 475004, China)

Abstract: To understand the migration characteristics and ecological risk problems of heavy metals in sediments of Kaifeng suburban rivers, vertical sediments from three rivers were collected and analyzed for total concentrations and speciation of heavy metals by using the sequential extraction procedure, and risks from exposure to heavy metals in sediments were evaluated using the risk assessment code method. The results indicated that the mean contents of Cd, Cu, Zn, and Pb were higher than the China Stream Sediment Background Values. There were significant differences in vertical distributions of total concentrations and different species concentrations of heavy metals in the sediment cores from six sampling sites, however there was no distribution regularity. Sediment profiles from the lower section of each river showed significantly higher total concentrations of Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, and Pb than those from the upper section. Cd and Zn existed mainly in the exchangeable fraction and residual fraction, whereas Cr, Ni, Cu, and Pb existed mainly in the residual fraction. Based on the results from the RAC method, the risks from exposure to heavy metals in the surface sediments were in the following order: Cd>Zn>Cu>Ni>Cr>Pb. In the vertical sediments, Cd mainly posed high to extremely high risk to the environment, Zn a medium to high risk, Cu and Ni a slight to medium risk, and Cr and Pb slight risk.

Keywords: Kaifeng suburb; sediment profile; heavy metals speciation; risk assessment; resource utilization

收稿日期: 2016-11-30

作者简介: 张俊华(1975—), 女, 博士, 从事污染物行为过程研究。E-mail: oklgd@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(U1404401, 41101088); 河南省高校科技创新团队支持计划项目(161RTSTHN012)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(U1404401, 41101088); Program for Innovative Research Team(in Science and Technology) in Universities of Henan Province(161RTSTHN012)

重金属污染具有隐蔽、不可逆、生物富集等特点,在大气、水体、土壤中广泛分布,同时重金属可通过多种途径危害生物及人类,其中底泥往往是重金属的最后“归宿”^[1-2],底泥重金属污染已得到广泛关注^[3-5]。重金属危害不仅与其总量有关,而且与其存在形态有密切关系,重金属赋存形态间的组成比例及其相互关系影响着重金属的迁移性和生物毒性等性质^[6-7],分析重金属赋存形态及合理评价其风险成为底泥重金属研究必不可少的环节。在河流水体-底泥环境体系下,随着河流河床深度的增加,重金属所处剖面的氧化还原环境发生变化,重金属的迁移性和生物有效性也会随着深度的变化而不同^[8]。研究柱状底泥中的重金属含量及各形态垂直分布特征,可了解区域河段重金属的污染历史,反映不同时间段人类活动对重金属污染的影响过程和程度等^[9]。目前关于底泥重金属的污染评价主要有内梅罗综合污染指数法、潜在生态风险法、地质累积指数法和富集系数法等^[10-13],但这些方法绝大多数都是从重金属全量角度进行风险评价,较少考虑重金属赋存形态的影响,因而其评价结论存在局限性。近年来基于重金属形态的评价方法主要是风险评估编码法(Risk Assessment Code, RAC)^[14],该方法从重金属的有效性角度出发,能较为科学、全面地评估底泥重金属污染状况,并在河流底泥重金属风险评价中得到广泛应用^[15-17]。

开封是我国八大古都之一,也是河南省中原城市群和沿黄“三点一线”黄金旅游线路三大中心城市之一。从历史时期看,开封城的兴衰更替与黄河、淮河及其分支河流的变迁关系甚密^[18]。近年来开封城市河流污染有不断加重的趋势,水环境一直是开封城市生态文明建设的重要内容^[19-20]。作为水体内源污染的河流底泥,已影响到水体水质的改善,对于河流底泥的研究与治理已经到了刻不容缓的地步。目前关于开封周边土壤及河流水体的研究多注重土壤重金属、河流水体的水质特征及污染评价等^[19-23],对河道河床底泥剖面中重金属的污染特性报道较少。本研究通过对开封城郊三条河流(化肥河、惠济河和马家河)底泥剖面分层采样,分析样品中Cd、Cr、Cu、Ni、Zn和Pb等6种重金属总含量、各赋存形态含量,并评价污染风险等级,以期对惠济河水系污染防治提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于河南开封南部及东南部附近,该区地

势平坦,平均海拔在69~78 m之间。气候属暖温带大陆性季风气候,年均气温为14℃,年均降水量为627.5 mm,流域多年平均年径流量0.24亿m³。降水四季不均,雨热同期,四季分明。因开封地处黄河中下游地区,境内河流众多,曾被黄河多次淹没。土壤质地层次明显,成土母质为黄河冲积物,土壤类型主要是黄潮土,质地偏砂,多为粉壤土和砂壤土^[21]。惠济河水系作为开封的护城河,发源于开封市水稻乡黑池,是涡河最大的支流,其主要功能为农田灌溉及纳污,河水主要来源为季节性引黄水、农田退水、生活污水及工业废水等,化肥河与马家河均为惠济河开封段水系重要的支流^[19]。

1.2 样品采集与分析

样品于2015年6月采集,选择河流上、下游距排污口较远且地势舒缓地带采样,利用柱状采样器(HJD-T15型)在开封城郊三条河道两侧流水较缓处共采集6个底泥垂直剖面(图1),其中HF1、HJ1和MJ1代表各河流上游采样点,HF2、HJ2和MJ2代表各河流下游采样点。采集时确保各层底泥较少扰动,垂直采样剖面深度为1 m,在0~20 cm深度以10 cm间隔,在20~100 cm深度以20 cm间隔,每个剖面采集6个样品,共计样品36个,混合均匀后封存,所有采样点均采用GPS定位。将采集的样品带回实验室,置于阴凉通风处自然风干后,检出砾石颗粒和垃圾等杂物,用玛瑙研钵研磨后过100目尼龙筛,备用。

实验采用石墨全自动消解仪(ST-60),用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸法^[24]消解底泥样品。重金属赋存形态采用BCR法测定^[14],BCR方法将重金属形态分为弱酸可提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)及残渣态(F4)四种形态。重金属Cd、Cr、Cu、Ni、Zn和Pb含量使用电感耦合体光谱仪ICAP 6200型ICP-OES(美国Thermo Scientific)测定。为保证精确度并减少随机误差,实验分析过程采用超纯水,利用国家标准土壤样品(GSS-2)、平行样和空白样进行质量控制。所有样品分析均重复3次,取平均值,平行样相对偏差均小于5%,样品加标回收率在85.00%~115.00%之间(表1),BCR提取的重金属不同形态含量加和与重金属总量相比,其回收率介于82%~118%之间(表1),符合控制范围要求。

底泥总氮(Total Nitrogen, TN)的测定采用凯氏定氮法,底泥pH值采用pH仪进行测定,实验数据统计分析采用SPSS 16.0,制图采用Origin 8.0完成。

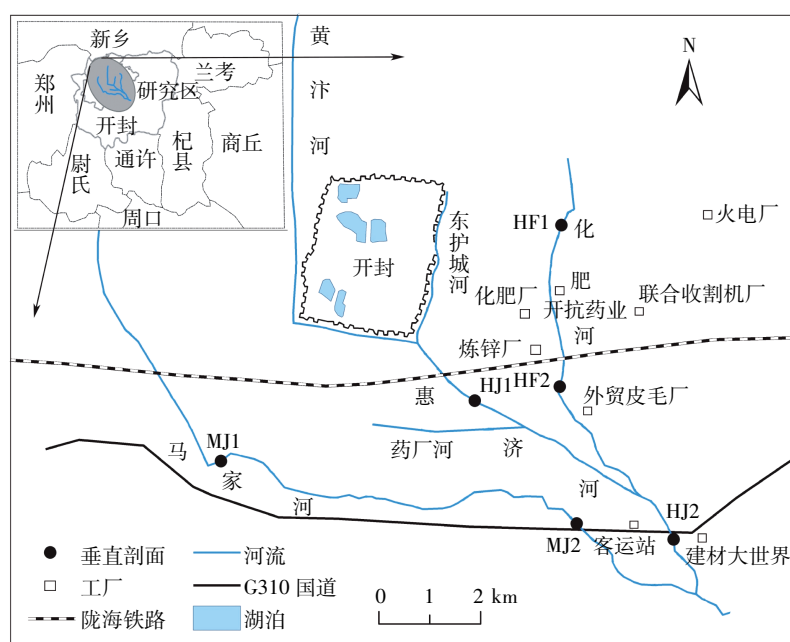


图1 研究区位置及采样点分布图

Figure 1 Location and sampling points of the investigation area

表1 重金属元素分析准确度

Table 1 Accuracy of heavy metal element analysis method

元素	加标回收率/%	形态之和与总量的比值/%
Cd	87.71~107.41	82.32~117.89
Cr	90.12~101.69	82.01~116.22
Cu	88.65~114.91	83.65~115.73
Ni	85.23~110.82	88.01~117.03
Zn	92.08~113.86	83.11~117.93
Pb	85.01~113.42	87.45~116.32

1.3 风险评估编码法

风险评估编码法^[14]以有效态为基础对底泥重金属进行评价,该方法将F1态视为有效态,根据其占重金属总量的比例来评价底泥中重金属的风险程度,其评价等级划分如下:Ⅰ级(F1<1%,无风险);Ⅱ级(F1为1%~10%,轻微风险);Ⅲ级(F1为10%~30%,中等风险);Ⅳ级(F1为30%~50%,高风险);Ⅴ级(F1>50%,极高风险)。

2 结果与分析

2.1 底泥重金属含量分析

底泥采样点中Cd、Cr、Cu、Ni、Zn和Pb的均值含量如表2所示。3条河流底泥采样点中Cd、Cr、Cu、Ni、Zn和Pb平均含量分别为25.28、65.95、197.70、26.90、1 119.70、249.46 mg·kg⁻¹,分别是我国水系沉积

物背景值^[25]的180.55、1.14、9.41、1.12、16.47、9.98倍。通过与研究区周边土壤重金属背景值^[26]比较可知,底泥样点Cd和Cu全部超标,Cr、Zn和Pb的超标样点比例均超过72%,Ni超标率最低,表明研究区3条河流底泥存在重金属污染。由表2可知,Cd、Cu、Zn和Pb的标准偏差(Standard Deviation,SD)较Cr和Ni的大,表明Cd、Cu、Zn和Pb的离散度相对较高。

从河流上下游空间分析可知,各河流下游采样点6种重金属均值含量均高于所对应河流上游采样点(化肥河中Ni除外上游HF1含量高于下游HF2)。化肥河上下游底泥Cd、Cu、Zn和Pb含量变化极大,下游Cd含量是上游的106.85倍,下游Pb含量是上游的26.54倍。惠济河下游底泥Cu、Zn和Pb含量分别是上游含量的4.40、5.52、3.83倍。马家河上下游重金属含量变化幅度较小,仅下游Cu含量异常增高,其含量达到297.61 mg·kg⁻¹,可能与马家河下游两岸工业活动^[23]有关。

通过3条河段采样点重金属含量之间的比较分析可知,底泥中Ni含量在三条河段变化幅度较小,其标准偏差仅为4.09,而化肥河底泥Cd、Cu、Zn和Pb含量明显高于惠济河与马家河河段底泥重金属含量:化肥河底泥Cd均值含量分别为惠济河与马家河的16.02、91.15倍;化肥河底泥Zn均值含量分别为惠济河与马家河的28.15、36.32倍。这说明各河流底泥重金属分布在空间上存在较大的差异。

表 2 重金属元素均值含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 2 Mean concentration of heavy metal in sediments from studied area($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

项目	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	pH
化肥河上游	1.31	30.87	46.54	26.23	128.86	44.68	7.37
化肥河下游	139.98	92.33	414.29	22.61	5 468.50	1 185.74	7.51
惠济河上游	1.07	82.51	66.79	23.21	148.37	41.21	7.49
惠济河下游	7.75	88.23	293.64	29.70	818.31	157.64	7.42
马家河上游	0.56	57.38	67.31	25.20	64.84	26.83	7.58
马家河下游	0.99	44.38	297.61	34.47	89.29	40.68	7.42
SD	51.36	23.22	143.23	4.09	1 962.25	421.01	0.16
水系沉积物背景 ^[25]	0.14	58	21	24	68	25	—
研究区土壤背景值 ^[26]	0.30	36.91	20.15	30.37	72.73	22.91	—

注:“—”表示无数据。

Note: “—” means no data.

2.2 底泥重金属垂直分布特征

对重金属总量的分布特征进行分析,可以明确河流底泥的污染变化情况。由图 2 可知,底泥中 Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 Pb 总量变化范围分别为 0.45~231.10、26.25~191.52、23.88~766.98、14.20~52.25、38.43~7 009.08、18.10~2 012.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。对重金属总量与深度做相关性分析发现,Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 Pb 总量的变化与深度相关性不显著($P>0.05$)。这与罗明科等^[27]关于湖泊底泥重金属的研究结果不同,可能与河流所处外部复杂环境有关。

Cd 和 Zn 总量在化肥河及惠济河上游变化趋势相同,均为随深度增加其含量呈不断减少趋势;Cd 总量在惠济河下游表层较低,20 cm 处达到最大,40~100 cm 的 Cd 总量数值趋于稳定状态,变化不大。Cr 总量在各河流上游变化趋势类似,其含量趋于稳定;Cr 总量在各河流下游变化则全部不同,其中化肥河下游 Cr 总量最大值在表层(0~10 cm),而马家河下游 Cr 总量最大值在底层(100 cm)。化肥河及惠济河底泥中 Cu 总量最大值均在 40~60 cm 附近;马家河底泥中 Cu 总量最大值在表层(0~10 cm)。Ni 在 3 条河流底泥 100 cm 剖面内变化不明显,其含量基本在 30 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 附近波动。Pb 总量在各河流下游变化趋势类似,其含量随深度增加而增大,且最大值在 80~100 cm 附近。

从图 2 可以看出,Cd 和 Zn 主要以 F1 态和 F4 态存在,Cd 和 Zn 的 F1 态含量最高值均在化肥河下游,其值分别为 124.69、2 568.26 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;在垂向分布上,Cd 的 F1 和 F4 态含量垂直迁移规律不显著,Zn 的 F1 和 F2 态含量随着深度的增加逐渐减小,F4 态含量变化无规律。Cr、Cu、Ni 和 Pb 以 F4 态为主要的存在形态,

其含量变化范围分别为 17.02~185.19、19.54~513.44、11.17~48.94、16.27~1 755.56 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在底泥垂向上 Cr、Cu、Ni 和 Pb 的分布具有不同的变化趋势:Cr 的 F1 态含量随着深度的增加逐渐增加,F2 和 F3 态含量基本不变,F4 态含量在垂直方向上的分布规律性较差;Cu 的 F1 和 F4 态含量随着深度的增加呈现先逐渐增加后逐渐减少的趋势,由于 F2 和 F3 态含量较少,其值基本不变;Ni 的 F1 和 F4 态含量在垂直方向上的分布规律性不明显,F1 态含量在化肥河下游明显增多,F2 和 F3 态含量很少,很难看出其随深度的变化规律;Pb 的 F1 态含量随着深度的增加逐渐增加,F2 和 F3 态含量太少,看不出明显规律,F4 态含量在三条河流下游随着深度的增加呈现先增加后减少的趋势。

三条河段底泥重金属各形态含量垂向分布特征各异。在化肥河底泥中,Cd 和 Zn 各形态含量在上下游样点上基本随着深度增加逐渐减少,Cr、Cu、Ni 和 Pb 各形态含量无序变化;在惠济河和马家河底泥中,Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 Pb 各形态含量在上下游样点的规律均不明显,但马家河底泥上游样点中 Cd、Cr、Cu、Ni 和 Pb 各形态含量整体波动不大。各个河段下游底泥中 Cd、Cu、Zn 和 Pb 的 F1 和 F4 态含量高于所对应河流上游底泥中各形态含量,同时化肥河底泥重金属含量明显高于惠济河和马家河。

2.3 底泥重金属的污染风险评价

运用风险评估编码法进行底泥中重金属有效形态的风险评价,结果如表 3 所示。就各个采样点表层(0~10 cm)底泥重金属而言,Cd 处于中等到极高风险等级,Cr 主要处于轻微风险等级。Cu 和 Ni 的 F1 态所占比在 3%~52%之间,变化幅度较大,以轻微和中

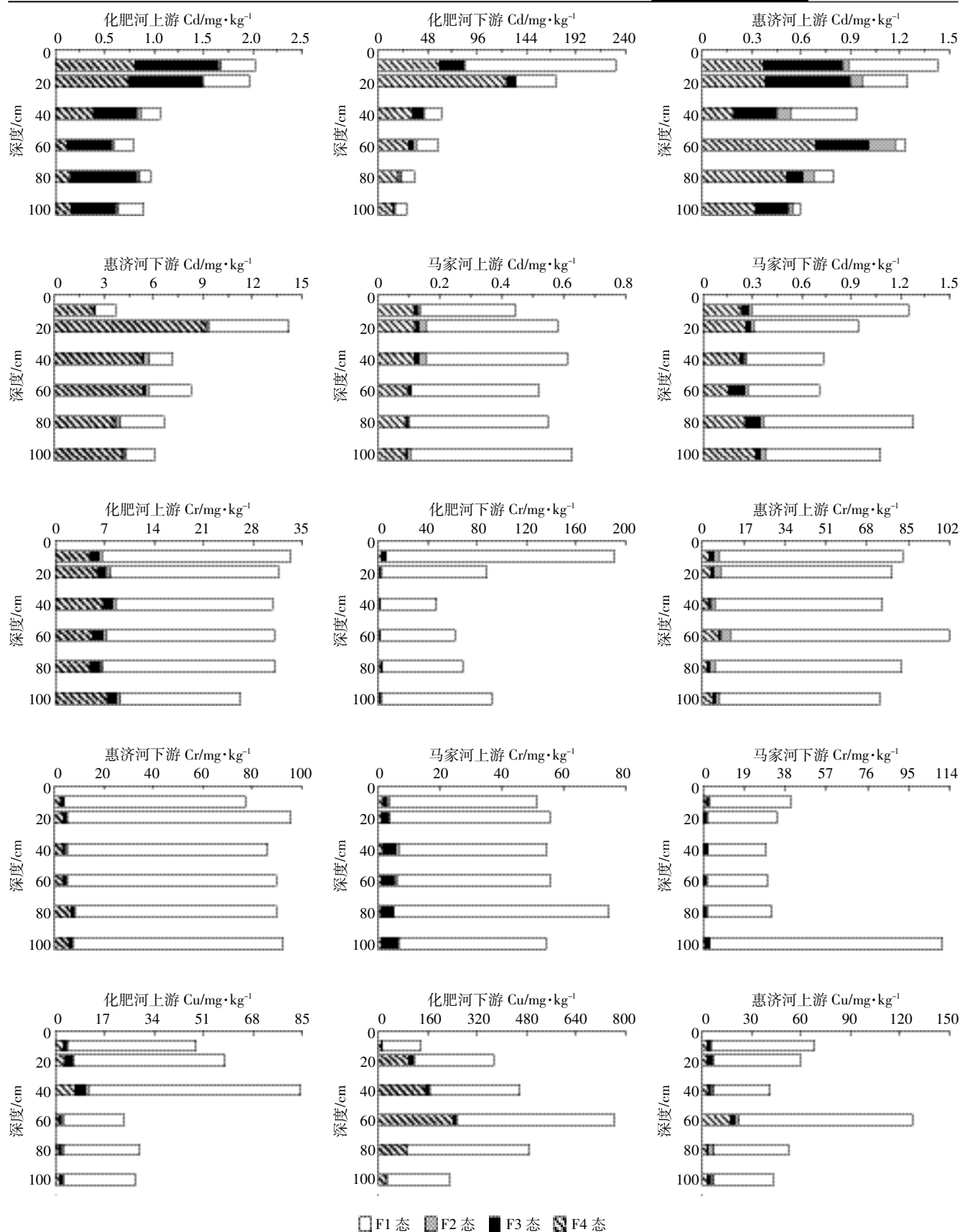
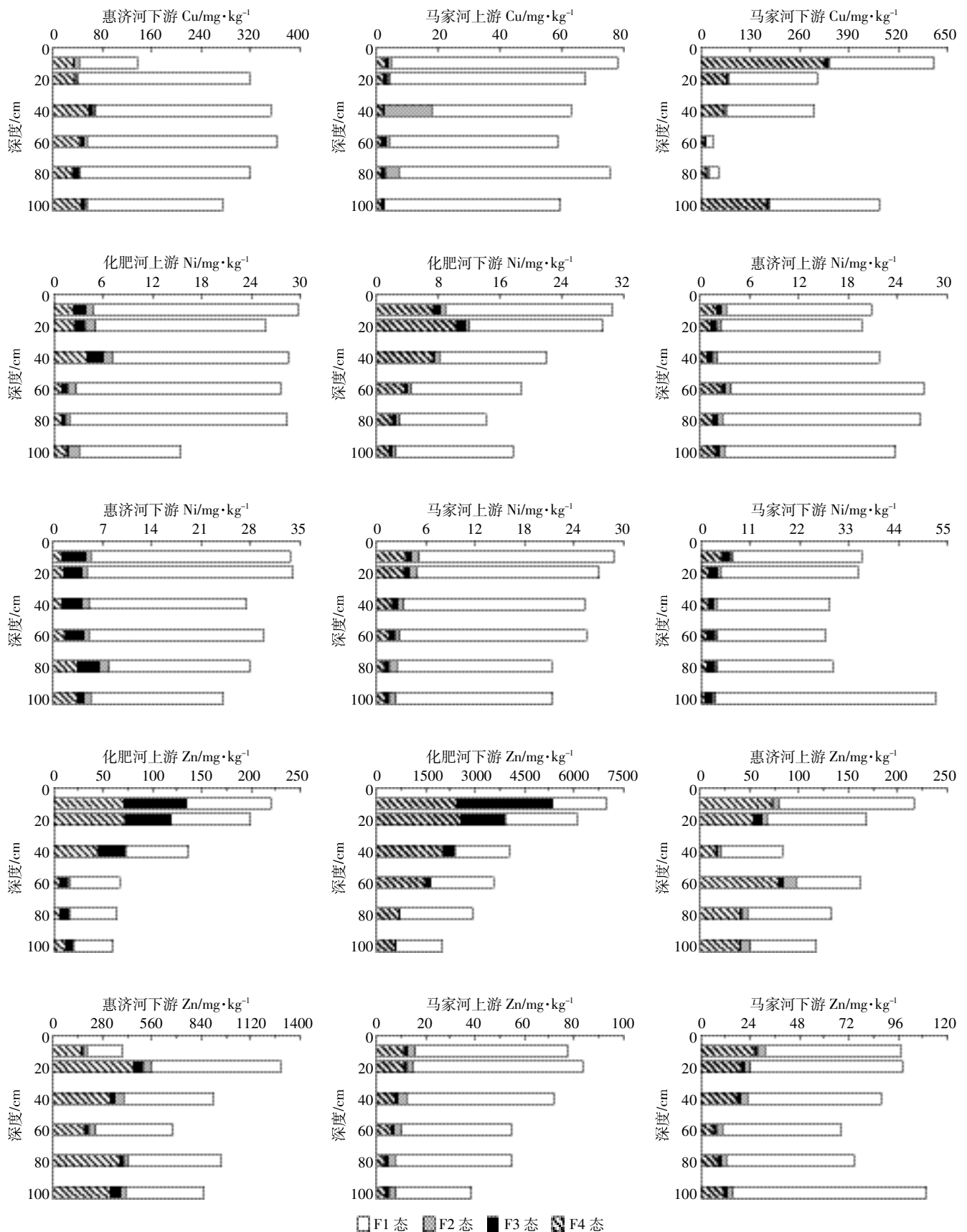


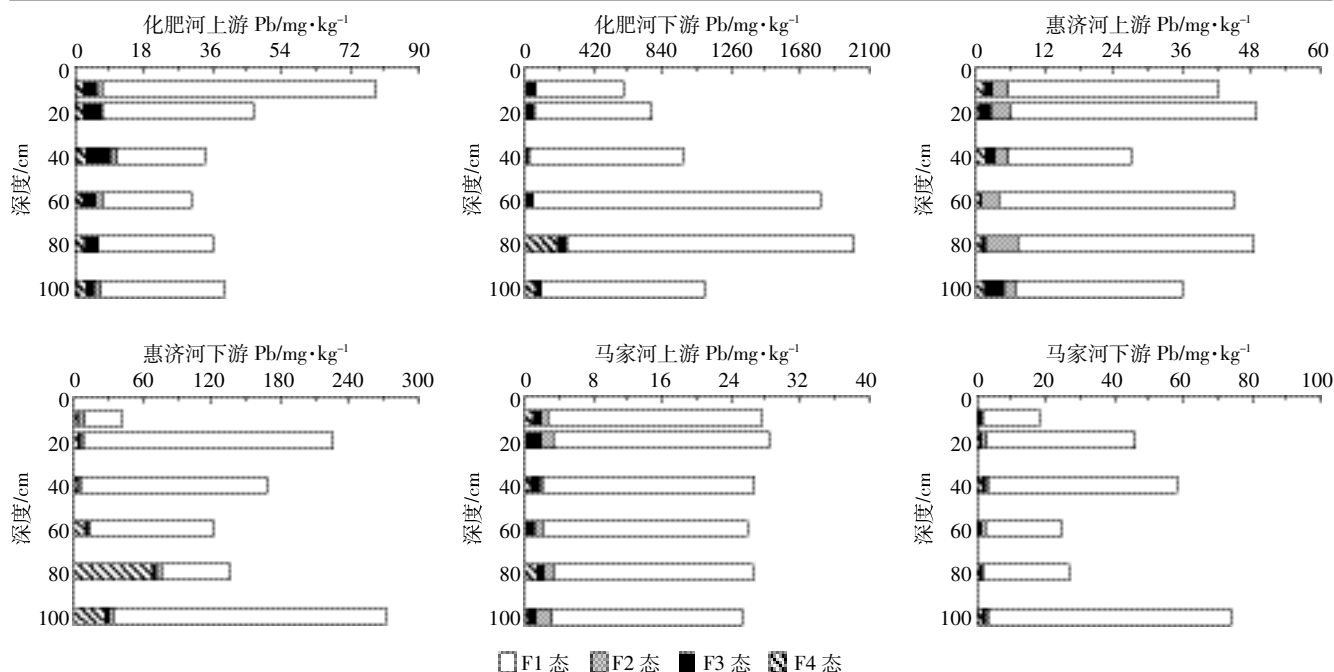
图2 底泥重金属各形态含量垂直分布

Figure 2 Vertical distributions of heavy metal fractions in the sediment profiles



续图 2 底泥重金属各形态含量垂直分布

Continued figure 2 Vertical distributions of heavy metal fractions in the sediment profiles



续图 2 底泥重金属各形态含量垂直分布

Continued figure 2 Vertical distributions of heavy metal fractions in the sediment profiles

等风险等级为主。Zn 处于中等风险到极高风险级,Pb 主要处于轻微风险等级。采样点底泥表层(0~10 cm) 重金属对环境构成的风险大小顺序依次为 Cd>Zn> Cu>Ni>Cr>Pb。

在各个河段采样点上,Cd 以高和极高风险等级为主,Cr 以轻微风险等级为主,Cu 和 Ni 处于轻微到中等风险等级之间,Zn 处于中等风险到高风险等级之间,Pb 以轻微风险级为主。从各个河段底泥的风险

程度来看,6 种重金属风险程度大小顺序为化肥河> 惠济河>马家河,且下游采样点底泥的风险等级略高于上游。

虽然 Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 Pb 在样点上随着深度的增加,总量变化幅度较大(图 2),但其在样点上的风险级别变化较小,可知基于重金属形态的风险评估编码法与重金属绝对含量污染等级结果并不完全相同。这主要是由于风险评估编码法是针对重金属

表 3 基于风险评估编码法的重金属污染评价结果

Table 3 Assessment of heavy metal pollution based on risk assessment code

深度/ cm	化肥河上游						惠济河上游						马家河上游					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb
0~10	IV	III	II	II	IV	II	III	II	II	III	IV	II	III	II	II	III	III	II
10~20	IV	III	II	II	IV	II	IV	II	II	III	IV	I	III	II	II	III	III	II
20~40	IV	III	II	III	IV	II	III	II	II	III	III	II	III	II	II	II	III	II
40~60	III	III	II	II	II	II	V	II	III	III	IV	II	III	II	II	II	III	I
60~80	III	III	II	II	III	II	V	II	II	III	IV	II	III	II	II	II	II	II
80~100	III	III	II	III	III	II	V	II	II	III	IV	II	III	II	II	II	II	II
深度/ cm	化肥河下游						惠济河下游						马家河下游					
	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb
0~10	III	II	II	III	IV	I	V	II	III	II	IV	II	III	II	V	III	III	II
10~20	V	II	III	IV	IV	I	V	II	III	II	IV	II	III	II	III	II	III	II
20~40	V	II	IV	IV	V	I	V	II	III	II	IV	II	IV	II	III	II	III	II
40~60	V	II	IV	III	IV	I	V	II	III	II	III	II	III	II	III	II	II	II
60~80	V	II	III	III	III	II	V	II	II	III	IV	V	III	II	IV	II	III	II
80~100	V	II	III	II	III	II	V	II	III	III	IV	II	III	II	IV	II	III	II

的生物有效性及 F1 态在重金属总量中所占比例做出的评价。

2.4 重金属有效态含量的影响因素分析

相关研究表明,底泥有机碳、总氮含量等底泥自身特性是底泥中重金属含量的重要影响因素^[28],同时底泥所处外部环境也影响金属离子的形态及其在水体与底泥间的迁移动向。本研究就重金属总量、总氮及其 pH 对底泥重金属有效态(F1 态)进行相关性分析,结果如表 4 所示。

由表 4 可见, $F1_{Cd}$ (Cd 有效态)、 $F1_{Cu}$ (Cu 有效态)、 $F1_{Zn}$ (Zn 有效态)、 $F1_{Pb}$ (Pb 有效态)与其全量在 0.01 水平上呈显著正相关,而 $F1_{Cr}$ (Cr 有效态)、 $F1_{Ni}$ (Ni 有效态)与其全量相关性不明显。这可能与 Cr 和 Ni 的 F1 态含量高低有关,与严明书等^[29]的研究结果相类似。

表 4 重金属有效态与总量、总氮和 pH 的相关性

Table 4 The correlation of the heavy metal speciation with the total quantity, TN and pH

项目	$F1_{Cd}$	$F1_{Cr}$	$F1_{Cu}$	$F1_{Ni}$	$F1_{Zn}$	$F1_{Pb}$
重金属总量	0.882**	0.016	0.892**	0.037	0.532**	0.673**
总氮	0.313	0.032	0.025	0.266	0.348*	-0.003
pH	0.213	0.132	0.125	-0.162	0.241	-0.105

注:**表示相关显著($P \leq 0.01$),*表示相关显著($P \leq 0.05$)。

Note:** and* respectively mean correlation are significant at the 0.01 and 0.05 level.

$F1_{Zn}$ 与总氮在 0.05 水平上呈显著正相关,但其他重金属与总氮相关性均不明显,表明底泥中随着总氮的增加可显著提升 Zn 有效态的含量,对 Cd、Cr、Cu、Ni 及 Pb 有效态含量作用不大。这与王钦等^[30]研究结果不同,可能与底泥所处中性及微碱性环境^[23]有关。

Cd、Cr、Cu 和 Zn 有效态与 pH 值之间存在正相关,Ni 和 Pb 有效态与 pH 值之间存在负相关,但它们之间的相关性不显著,表明底泥 pH 值对底泥重金属有效态含量影响较小。

3 讨论

根据底泥重金属污染风险评价结果来看,开封城郊 3 条河流底泥重金属污染程度的大小顺序为化肥河>惠济河>马家河。化肥河位于开封东南老工业区,自上游至下游河流两岸依次有开抗药厂、化肥厂、炼锌厂等,这些工厂排放的污水虽然经过处理,但依然富含 Cd、Zn 等重金属元素,长时间的聚集造成底泥重金属积累,同时化肥河附近工业粉尘降落、固体生活垃圾、河流流速缓慢等因素也可能是导致该河段底泥重金属含量极高的原因^[19,22]。这与李一蒙等^[22]研究

开封城市土壤重金属高污染区分布在东南部工业区和老城区的分析结果一致,可知化肥河底泥重金属污染来源与其城市土壤重金属污染来源关系密切。惠济河下游底泥中 Cd、Cu、Zn 和 Pb 较上游有显著增多趋势,惠济河下游众多汽修厂聚集,且紧邻国道省道,道路货物运输量大,汽油燃烧、机械磨损等交通活动污染使底泥重金属含量不断累积,同时其底泥重金属含量也可能与其支流化肥河的汇入有关。马家河位于开封南郊,流经区域广阔,其上游底泥中重金属 Cu 含量($67.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)明显低于下游底泥中 Cu 含量($297.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。化工机械等工厂分布在河流下游采样点 MJ2 周围,可能是马家河下游底泥中 Cu 含量明显增多的重要因素之一。

相关研究^[27,31]表明,BCR 方法中重金属各形态的生物迁移能力由高到低顺序为弱酸可提取态(F1)>可还原态(F2)>可氧化态(F3)>残渣态(F4)。重金属 F1 态对环境变化反应灵敏,可交换态形式的金属在中性左右水环境条件下,能被植物吸收利用,最容易对环境造成影响;F2 态在水环境变化不大情况下不易释放,但当水体缺氧时,可还原态的重金属易转化为生物有效利用形态,其危害也将增大^[32];F3 态较可还原态更趋稳定,对水环境危害性较低;F4 态的性质最稳定,不参与水-底泥重金属的水系动态分配,对底泥重金属的毒性及迁移性作用很小^[33]。经计算,开封城郊 3 条河道底泥重金属中 Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 Pb 的 F1 态平均比例依次为 38.13%、5.59%、13.86%、9.89%、26.08%和 5.07%。残渣态(F4)在所测金属形态含量中比例均为最高,Cr、Cu、Ni 和 Pb 等残渣态的含量超过 80%。因此,在惠济河水系底泥的中性至微弱碱性的条件^[23]下,Cd、Cu 和 Zn 潜在迁移性最大。这与 Hlavay 等^[34]研究结果不同,可能与开封河流底泥所处中性至微弱碱性的条件^[23]以及垂直剖面污染源复杂有关。

针对化肥河下游河道底泥中 Cd、Zn 总量和弱酸可提取态(F1)含量高的河段,可采取工程疏浚^[35]进行异位处理,后期可利用异位钝化修复^[36]和植物修复手段,以降低重金属的生物有效性和迁移性,也可兼顾底泥用作填方材料、轻质陶粒建筑材料等资源化利用^[37-38]途径。针对底泥重金属污染较低的马家河河段,在进行污染工程防御的同时,可采取原位稳定化修复,同时不能排除开封近年来的酸性降雨^[39]以及某些酸性钝化剂导致河流 pH 值降低引起的碳酸盐结合态金属释放的可能性^[31],防止水体二次污染,从而确

保城市河流水环境安全。

4 结论

(1)开封城郊三条河道底泥样点中 Cd、Cu、Zn 和 Pb 含量远高于我国水系沉积物背景值,而 Cr 与 Ni 含量超标较少。各河流下游底泥样点中 Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 和 Pb 含量高于相对应的各河流上游底泥样点中重金属含量,其中 Cd、Zn 以弱酸可提取态与残渣态为主,Cr、Cu、Ni 和 Pb 以残渣态为主。各样点不同重金属形态含量垂直变化特征均不相同,且没有呈现一定的分布规律性。

(2)底泥中 Cd、Cu、Zn 和 Pb 总量对其弱酸可提取态含量有一定影响,而底泥总氮与重金属弱酸可提取态含量关系不大。风险评估编码法评价结果显示,Cd 以高和极高风险等级为主,Cr 以轻微风险等级为主,Cu 和 Ni 处于轻微到中等风险等级之间,Zn 主要处于中等风险和高风险等级,Pb 以轻微风险级为主。从各个河段底泥的风险程度来看,6 种重金属风险程度大小顺序为化肥河>惠济河>马家河,且下游采样点底泥的风险等级略高于上游。

参考文献:

- [1] Peng J F, Song Y H, Yuan P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 161(2/3):633-640.
- [2] 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.
- [3] 伍恒赓, 罗 勇, 张起明, 等. 鄱阳湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价[J]. *中国环境监测*, 2014, 30(6):114-119.
WU Heng-yun, LUO Yong, ZHANG Qi-ming, et al. Spatial distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Poyang Lake[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2014, 30(6):114-119.
- [4] Cho J, Hyun S, Han J H, et al. Historical trend in heavy metal pollution in core sediments from the Masan Bay, Korea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 95(1):427-432.
- [5] 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 Yong-xia, HUANG Ying, GAO Fu-wei, et al. Speciation and risk assessment of heavy metals in surface sediments of the Loushan River[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(2):393-402.
- [6] Shikazono N, Tatewaki K, Mohiuddin K M, et al. Sources, spatial variation, and speciation of heavy metals in sediment of the Tamagawa River in Central Japan[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(1):13-26.
- [7] 唐文忠, 王立硕, 单保庆, 等. 典型城市河流(凉水河)表层沉积物中重金属赋存形态特征[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(12):3898-3905.
TANG Wen-zhong, WANG Li-shuo, SHAN Bao-qing, et al. Speciation distribution of heavy metals in the surface sediments of a typical urban river(Liangshui River System)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12):3898-3905.
- [8] 赵 倩, 马 琳, 刘翼飞, 等. 北京东南郊典型地层重金属分布特征与潜在生态风险[J]. *环境科学*, 2016, 37(5):1931-1937.
ZHAO Qian, MA Lin, LIU Yi-fei, et al. Distribution characteristics and potential ecological hazards assessment of soil heavy metals in typical soil profiles in southeast suburb of Beijing[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(5):1931-1937.
- [9] 马 玉, 李团结, 高全洲, 等. 珠江口沉积物重金属背景值及其污染研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(3):712-719.
MA Yu, LI Tuan-jie, GAO Quan-zhou, et al. Background values and contamination of heavy metals in sediments from the Pearl River Estuary[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(3):712-719.
- [10] 韩 平, 王纪华, 陆安祥, 等. 北京顺义区土壤重金属分布与环境质量评价[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(1):106-112.
HAN Ping, WANG Ji-hua, LU An-xiang, et al. Distribution and environment quality evaluation of heavy metals in soil in Shunyi of Beijing, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(1):106-112.
- [11] Tomlinson D L, Wilson J G, Harris C R, et al. Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of pollution index[J]. *Helgoland Marine Research*, 1980, 33(1):566-575.
- [12] 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.
- [13] Chabukdhara M, Nema A K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments; A chemometric and geochemical approach[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(8):945-953.
- [14] Sundaray S K, Nayak B B, Lin S, et al. Geochemical speciation and risk assessment heavy metals in the river estuarine sediments; A case study of Mahanadi basin, India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3):1837-1846.
- [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] 李如忠, 姜艳敏, 潘成荣, 等. 典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估[J]. *环境科学*, 2013, 34(3):1067-1075.
LI Ru-zhong, JIANG Yan-min, PAN Cheng-rong, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in stream sediments from a typical nonferrous metals mining city[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3):1067-1075.
- [17] 王馨慧, 单保庆, 唐文忠, 等. 典型城市河流表层沉积物中汞污染特征与生态风险[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4):1153-1159.
WANG Xin-hui, SHAN Bao-qing, TANG Wen-zhong, et al. Pollution characteristics and ecological risk of mercury in the surface sediment of a typical urban river[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4):1153-1159.
- [18] 李润田, 丁圣彦, 李志恒. 黄河影响下开封城市的历史演变[J]. *地域研究与开发*, 2006, 25(6):1-7.
LI Run-tian, DING Sheng-yan, LI Zhi-heng, et al. The historical evolution of Kaifeng City under the influence of the Yellow River[J]. *Areal*

- Research and Development*, 2006, 25(6):1-7.
- [19] 郭廷忠, 薛旭方, 李蕊. TOPSIS法在开封市化肥河水环境质量评价中的应用[J]. 气象与环境科学, 2008, 31(2):59-62.
- GUO Ting-zhong, XUE Xu-fang, LI Rui. Application of TOPSIS in environmental quality assessment of Huafei River in Kaifeng[J]. *Meteorological and Environmental Sciences*, 2008, 31(2):59-62.
- [20] 赵峰, 姚鹏. 开封市主要河流污染现状及其防治措施[J]. 河南水利与南水北调, 2012(16):32-33.
- ZHAO Feng, YAO Peng. Pollution status and control measures of main rivers in Kaifeng City[J]. *Henan Water Resources and the South to North Water Diversion*, 2012(16):32-33.
- [21] 马建华, 李灿, 陈云增. 土地利用与经济增长对城市土壤重金属污染的影响——以开封市为例[J]. 土壤学报, 2011, 48(4):743-750.
- MA Jian-hua, LI Can, CHEN Yun-zeng. Impacts of land use and economic growth on heavy metal pollution of urban soils: A case study of Kaifeng City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(4):743-750.
- [22] 李一蒙, 马建华, 刘德新, 等. 开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(3):1037-1044.
- LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of urban soils in Kaifeng City, China[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(3):1037-1044.
- [23] 王洪涛, 张俊华, 丁少峰, 等. 开封城市河流表层沉积物重金属分布、污染源及风险评估[J]. 环境科学学报, 2016, 36(12):4520-4530.
- WANG Hong-tao, ZHANG Jun-hua, DING Shao-feng, et al. Distribution characteristics, sources identification and risk assessment of heavy metals in surface sediments of urban rivers in Kaifeng[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(12):4520-4530.
- [24] 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.
- XU You-ze, LIU Jin-jun, CHENG Ying-xiang, et al. Characteristics and ecological risk assessment of heavy metals contamination in sediments of the Xiangjiang River[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1):189-198.
- [25] 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 等. 中国各类沉积物化学元素平均含量[J]. 物探与化探, 1995, 19(6):468-472.
- YAN Ming-cai, CHI Qing-hua, GU Tie-xin, et al. Average element content of various sediments in China[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 1995, 19(6):468-472.
- [26] Liu D X, Ma J H, Sun Y L, et al. Spatial distribution of soil magnetic susceptibility and correlation with heavy metal pollution in Kaifeng City, China[J]. *Catena*, 2016, 139:53-60.
- [27] 罗明科, 田学达, 余辉, 等. 长江中游湖泊柱状沉积物的垂直污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5):955-962.
- LUO Ming-ke, TIAN Xue-da, YU Hui, et al. Vertical pollution characteristics of sediments from lakes in middle reaches of Yangtze River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5):955-962.
- [28] 刘淑民, 姚庆祯, 刘月良, 等. 黄河口湿地表层沉积物中重金属的分布特征及其影响因素[J]. 中国环境科学, 2012, 32(9):1625-1631.
- LIU Shu-min, YAO Qing-zhen, LIU Yue-liang, et al. Distribution and influence factors of heavy metals in surface sediments of the Yellow River Estuary wetland[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(9):1625-1631.
- [29] 严明书, 李武斌, 杨乐超, 等. 重庆渝北地区土壤重金属形态特征及其有效性评价[J]. 环境科学研究, 2014, 27(1):64-70.
- YAN Ming-shu, LI Wu-bin, YANG Le-chao, et al. Speciation characteristics and effectiveness assessment of heavy metals in soils in Yubei District, Chongqing[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(1):64-70.
- [30] 王钦, 丁明玉, 张志洁, 等. 太湖不同湖区沉积物重金属含量季节变化及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2008, 17(4):1362-1368.
- WANG Qin, DING Ming-yu, ZHANG Zhi-jie, et al. Seasonal varieties and influential factors of heavy metals in sediments of Taihu Lake[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2008, 17(4):1362-1368.
- [31] 王沛芳, 邹丽敏, 王超, 等. 玄武湖沉积物中重金属的垂直分布[J]. 长江流域资源与环境, 2010, 19(5):547-553.
- WANG Pei-fang, ZOU Li-min, WANG Chao, et al. Vertical distribution of fractions of Pb, Cd, Ni, Zn, Cr and Mo in sediments of an urban lake[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2010, 19(5):547-553.
- [32] Vink J P M, Harmsen J, Rijnaarts H. Delayed immobilization of heavy metals in soils and sediments under reducing and anaerobic conditions; consequences for flooding and storage[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2010, 10(8):1633-1645.
- [33] Owen R B, Sandhu N. Heavy metal accumulation and anthropogenic impact on Tolo Harbour, Hongkong[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(2):174-180.
- [34] Hlavay J, Polyak K. Chemical speciation of elements in sediment samples collected at Lake Balaton[J]. *Microchemical Journal*, 1998, 58(3):281-290.
- [35] 丁涛, 田英杰, 刘进宝, 等. 杭州市河道底泥重金属污染评价与环保疏浚深度研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(3):911-917.
- DING Tao, TIAN Ying-jie, LIU Jin-bao, et al. Assessment of heavy metal status in sediments and environmental dredging depth in Hangzhou[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(3):911-917.
- [36] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5):1214-1222.
- WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5):1214-1222.
- [37] 张跃军, 孙彬, 赵晓蕾. 乡村内河沉积物中的重金属污染评价及资源化利用[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4):1398-1402.
- ZHANG Yue-jun, SUN Bin, ZHAO Xiao-lei. The pollution evaluation of heavy metals in sediment from country freshwater and the resource use[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4):1398-1402.
- [38] 张生, 梁文, 杨力鹏, 等. 乌梁素海底泥沉积物资源化利用初步分析[J]. 环境化学, 2012, 31(3):308-314.
- ZHANG Sheng, LIANG Wen, YANG Li-peng, et al. Analysis of potential utilization of upper-layer sediment in Wuliangsuhai Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3):308-314.
- [39] 王二虎, 全文伟, 郭艳玲, 等. 近年来开封市酸雨出现情况分析[J]. 河南科学, 2011, 29(8):930-932.
- WANG Er-hu, TONG Wen-wei, GUO Yan-ling, et al. Kaifang acid rain appears circumstance analysis[J]. *Henan Science*, 2011, 29(8):930-932.