

龙江河水体与沉积物镉污染特征与 潜在生态风险评价*

朱 飞^{1,2} 李彦旭¹ 许振成² 赵学敏^{2#} 杜青平¹ 魏东洋²

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655)

摘要 广西龙江河镉污染事故给当地的水生态环境造成了严重影响,为全面了解龙江河镉污染事故后表层沉积物中镉的污染特征与潜在生态风险及对下游珠江水系的影响,在龙江河上游未污染河段、龙江河污染及受影响河段、下游柳江河段共17个采样点采集了水样和沉积物样品,采用地积累指数法和潜在生态风险指数法对调查河段的沉积物镉污染进行分析和评价。结果表明,事故应急结束后水质镉含量稳定达标;沉积物镉含量总体已趋于降低,部分河段其污染程度仍很严重,生态风险等级高,地积累指数大多大于5,镉的潜在生态风险指数达到1 000以上;沉积物中镉对水生态环境的影响有待进一步观察和研究。

关键词 镉 龙江河 沉积物 地积累指数 潜在生态风险指数

Evaluation of the cadmium contamination and its potential ecological risk of the sediments in Longjiang River ZHU Fei^{1,2}, LI Yanxu¹, XU Zhencheng², ZHAO Xuemin², DU Qingping¹, WEI Dongyang². (1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou Guangdong 510006; 2. South China Institute for Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou Guangdong 510655)

Abstract: The cadmium pollution accident occurred in Longjiang River, Guangxi has caused serious influence to local aquatic ecology environment. In order to find out the cadmium pollution characteristics and its potential ecological risk in sediments of Longjiang River, as well as got the full understanding of the influence of cadmium pollution accident to the downstream of the Pearl River, we collected water and sediments specimens from 17 sampling sites which distributed in upstream unpolluted reaches, polluted or affected reaches of Longjiang River and downstream Liujiang River reaches. The index of geo-accumulation and potential ecological risk index were then employed to evaluate the pollution degree of Cd in the sediments. The results indicated that Cd concentration of water reached the standard of drinking water quality after emergency accident. The sediments in part of Longjiang River had been still severely contaminated by Cd and the ecological risk remained at high level, the geo-accumulation value was greater than 5, and the value of ecological risk index was higher than 1 000, although sediment cadmium content already tended to decrease in generally. The influence of cadmium in sediment to aquatic ecological environment needs further observation and study.

Keywords: cadmium; Longjiang River; sediment; geo-accumulation index; potential ecological risk index

镉是一种对水生动物和人体危害严重的重金属元素,能溶于水或富集于沉积物中,成为各种水生食物链的污染源^[1-3]。通过工业排放及雨水冲刷等途径进入水体的重金属污染物,由于不易降解,逐步转移至沉积物中,加上沉积物具有极强的累积作用^[4],因此沉积物中的重金属含量比水相中高100~10 000倍^[5]。镉的活动性较强,容易发生迁移转化,沉积物中的镉很容易通过释放或微生物摄取等途径危害生态环境^[6],其风险系数远高于其他重金属^[7]。长江水系表层沉积物重金属的研究表明,镉的生态风险最高,其潜在生态风险因子最高值达到

1 959,生态危害极强^[8]。在珠江下游河段的沉积物中,镉是该水域污染和潜在生态风险最大的元素,区域地积累指数为7.41,污染程度极强^[9]。北江中上游底泥重金属污染的研究表明,对北江中上游构成的潜在生态危害中,镉的影响占主导地位^[10]。沉积物中的镉,一是随着上覆水体环境的变化,可能被释放再次进入水体^[11-13];二是在特定的环境地球化学条件下,可通过一系列物理、化学和生物过程而释放出来,导致水环境“二次污染”,严重威胁水环境生态安全^[14-16]。因此,沉积物重金属的污染状况是全面衡量水环境质量状况的重要因素。

第一作者:朱 飞,男,1986年生,硕士研究生,主要从事水生态治理研究。# 通讯作者。

* 国家环境保护公益性行业科研专项(No. 201309049);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(No. PM-zx021-201211-096)。

表 1 采样点信息表
Table 1 Information of sampling sites

采样点编号	采样点位置	采样点经纬坐标
S1	肯足水电站	N24°44'51.0", E107°54'11.0"
S2	大环江入龙江交汇口下游 500 m	N24°42'26.0", E108°9'37.0"
S3	拉浪水电站	N24°35'31.1", E108°15'37.1"
S4	长瓦水电站	N24°32'14.8", E108°19'49.3"
S5	小环江入龙江交汇口下游 500 m	N24°34'14.1", E108°28'16.9"
S6	叶茂水电站	N24°31'38.1", E108°33'3.9"
S7	洛东基地码头	N24°30'30.3", E108°51'53.4"
S8	三岔电站	N24°28'26.1", E108°57'7.7"
S9	大石村	N24°28'27.1", E109°05'7.7"
S10	糯米滩电站	N24°29'29.0", E109°8'8.0"
S11	西门涯	N24°32'25.3", E109°14'18.5"
S12	凤山码头	N24°31'53.7", E109°15'6.1"
S13	露塘	N24°27'07.0", E109°18'32.0"
S14	红花水库(电站)	N24°14'5.0", E109°30'20.0"
S15	里雍	N24°11'16.0", E109°34'56.0"
S16	石龙镇	N23°50'42.0", E109°31'25.0"
S17	柳江上游 300 m(融江)	N24°32'17.2", E109°15'26.4"

龙江河系柳江支流,属珠江水系,发源于贵州省三都县月亮山,流经贵州省黔南州独山县、荔波县以及广西壮族自治区河池市,全长 390 km,流域面积共 1.35 万 km²。河池市是我国有色金属的重要产地,因矿山的开采和金属冶炼导致大量的矿业废弃物释放到环境中^[17],现在的龙江河水已经遭到一定程度的重金属污染,以 2012 年 1 月发生的龙江河镉污染事件为典型。为了降低事件中龙江河水体中的镉浓度、保障下游供水安全,在事件应急处置中通过投加烧碱或石灰以及聚合氯化铝等物质将水体中离子态镉转化成化合态镉沉淀至河底,致使龙江河沉积物中镉含量升高。本研究对龙江河及下游柳江河段沉积物镉含量展开调查,并采用 MÜLLER^[18]提出的地积累指数法和 HÅKANSON^{[19]975}提出的潜在生态风险指数法对调查河段的沉积物镉污染及其潜在生态风险进行定量评价,以期全面了解龙江河镉污染事故及其应急措施对沉积物中镉含量变化趋势及对下游水系的影响,为该区域水污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

分别于 2012 年 2 月(事故应急阶段)、3 月(水质达标初期阶段)和 7 月(洪水期阶段),对龙江河以及下游柳江共 17 个采样点进行水样与沉积物采集。其中,2 月,事故影响河段为龙江河,污染未对下游柳江造成影响;3、7 月,随着时间推移水与沉积物逐渐向下游迁移,为了评估事故对下游的影响,3、7 月

的采样点与样品数比 2 月增加。具体采样点信息如表 1 和图 1 所示。用采水器采集 1 000 mL 水样装于酸洗过的聚乙烯塑料瓶中,立即加 10 mL 硝酸溶液(硝酸、去离子水体积比为 1:1)酸化保存;用彼得逊采泥器在龙江河采集表层(0~5 cm)沉积物样品,各采样点取沉积物不少于 500 g 保存于洁净的密实袋中,运回实验室后 4 ℃ 保存备用。除去样品中的石子和动植物残体等异物,在 105 ℃ 的烘箱内烘干,研磨,用 100 目筛网过筛后待分析。

1.2 样品分析与测试

酸化保存的水样在分析前用孔径 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜过滤,样品用原子吸收光谱仪(PerkinElmer PE800A,美国)测定水体中镉含量。

沉积物镉的分析测定参照《土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17140—1997)。用 1/10 000 天平准确称取 0.500 0 g 样品放入聚四氟乙烯烧杯中,加入 5.0 mL 浓硝酸、2.0 mL 氢氟酸后,平板加热至近干后,再加入 1.0 mL 高氯酸,加热至白烟冒尽,冷却。然后用 5.0 mL 稀硝酸(体积比为 1:1)溶解烧杯中的残留物,转移至 25 mL 容量瓶定容,过滤待测,并作空白样品,用原子吸收光谱仪测定沉积物样品中的镉。

1.3 评价方法

《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定,Ⅰ类水体镉≤0.001 mg/L,Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ类水体镉均为≤0.005 mg/L,Ⅴ类水体镉≤0.01 mg/L,本研究采用 0.005 mg/L 作为水体镉标准,超过此浓度即为超标。采用地积累指数法和潜在生态风险指数法

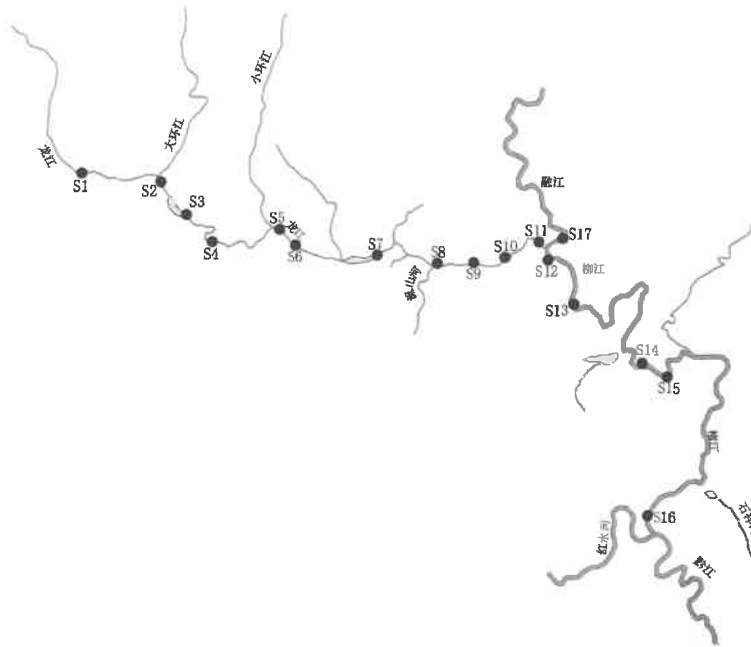


图 1 采样点分布图

Fig.1 Distribution map of sampling sites

表 2 地积累指数与污染程度分级

Table 2 Index of geo-accumulation and classification of pollution degree

I_{geo}	≤ 0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	>5
级数	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	清洁	轻度	偏中	中度	偏重	严重	极重

对镉在沉积物中的污染程度和生态危害进行评价。

1.3.1 地积累指数法

地积累指数法是目前在国内外应用广泛的一种研究水体沉积物中重金属污染的定量指标。此方法考虑了人为污染因素、环境地球化学背景值以及由于自然成岩作用引起背景值变动的因素,给出了很直观的重金属污染级别,其计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{c_i}{k B_i} \right) \quad (1)$$

式中: I_{geo} 为重金属的地积累指数; c_i 为重金属*i*在沉积物中的质量浓度,mg/kg; B_i 为参比值,即当地母质母岩中该重金属的地球化学背景值,mg/kg,本研究采用全国土壤环境背景值调查结果中广西 C 层(母质层)土镉的土壤背景值(0.179 mg/kg)^[20]; k 为考虑到成岩作用可能会引起的背景值的变动而设定的常数,一般为 1.5。

根据地积累指数,将沉积物中重金属的污染程度分为 7 个等级,即 0~6 级,如表 2 所示。

1.3.2 潜在生态风险指数法

潜在生态风险指数法评价沉积物中镉的环境生态风险,此方法可反映沉积物中重金属对水体及水

生生物的潜在生态影响^[21],其计算公式如下:

$$C_i^* = c_i / C_n^i \quad (2)$$

$$E_i^* = T_r^i C_i^* \quad (3)$$

式中: C_i^* 为重金属*i*的污染指数; C_n^i 为重金属*i*的潜在生态风险评价参比值,一般采用工业化以前的沉积物中镉最高背景值(0.5 mg/kg)^[22]; E_i^* 为重金属*i*的潜在生态风险指数; T_r^i 为重金属毒性响应系数,反映重金属的毒性水平及生物对重金属污染的敏感程度,HÅKANSON^[19]提出镉的 T_r^i 为 30。

重金属的潜在生态风险指数及风险等级为: $E_i^* < 40$,低风险; $40 \leq E_i^* < 80$,中风险; $80 \leq E_i^* < 160$,较重风险; $160 \leq E_i^* < 320$,重风险; $E_i^* \geq 320$,严重风险。

2 结果与讨论

2.1 水体镉含量时空变化特征分析

从图 2 可知,各断面水体镉在 2、3、7 月呈现逐渐降低的趋势。在 2 月的事故应急阶段,与龙江河上游的两个背景点(S1、S2)相比,从拉浪水电站到西门涯这一河段水体均受到镉污染,水体镉浓度出现超标的情况,最高值达到 45.087 μg/L,超标 9 倍。在下游的柳江河段,水体镉浓度未出现异常。到 3

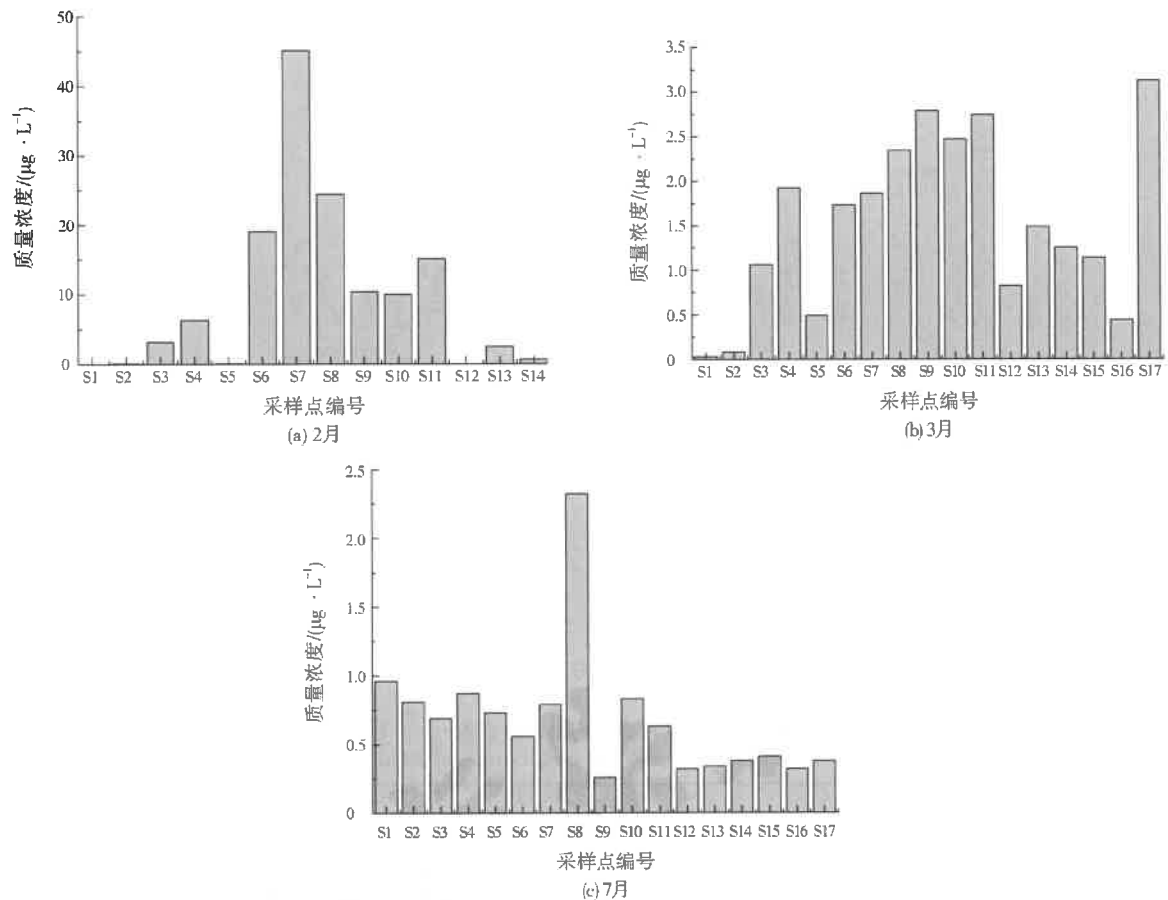


图2 2012年2、3、7月各断面水体镉

Fig. 2 Concentrations of Cd in water in February, March and July of 2012

月,整个龙江河段水体镉均恢复到 $3 \mu\text{g/L}$ 以下,下游柳江河段水体镉浓度也未超标,表明事故应急阶段采取的投药措施有效控制了此次镉污染,且对下游水体水质未造成影响。到7月的洪水期,由于水流的变化及洪水的稀释作用,整个龙江河段和下游柳江河段水体镉浓度进一步下降,已恢复至背景点(S1、S2、S17)水平。

2.2 沉积物镉含量时空变化特征分析

如图3所示,龙江河上游背景点(S1、S2)沉积物镉较低,均在 13 mg/kg 以下,其中最小值为 0.80 mg/kg (2012年2月, S1),最大值为 12.66 mg/kg (2012年7月, S2),均值为 7.23 mg/kg ;柳江上游背景点(S17)沉积物镉为 2.64 mg/kg 。与长江水系表层沉积物镉(最大值、最小值、均值分别为 29.39 、 0.091 、 2.46 mg/kg)^[23] 及珠江下游河段沉积物镉(最大值、最小值、均值分别为 36.23 、 0.87 、 10.60 mg/kg)^[9,1810] 水平相差不大。

在2月的事故应急阶段,由于投药时间不久,镉在水体中还主要以离子态存在,沉积物镉含量较低,

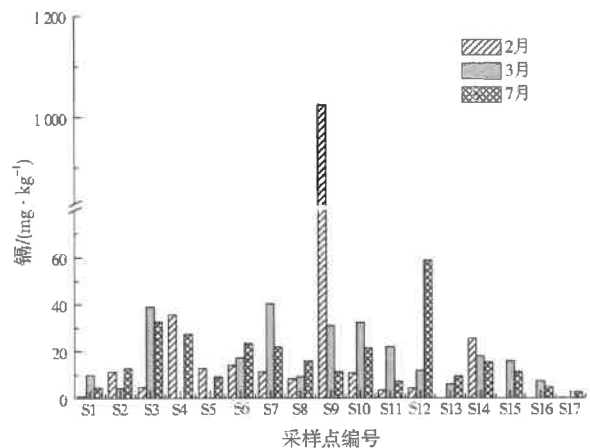


图3 2012年2、3、7月各断面沉积物镉

Fig. 3 Concentrations of Cd in the sediments in February, March and July of 2012

但在大石村(S9)的沉积物镉高达 $1\,023.70 \text{ mg/kg}$, 原因为龙江河流经大石村,河道明显变弯曲,水流变缓,再加上河流底质以乱石居多,导致投药产生的絮体很容易集中沉降到石缝之中,导致采集的沉积物镉含量特别高;又由于石头底质的黏附性差,沉降到

石缝中的絮体易因水流变化而随水体流走,到 3 月,大石村的沉积物镉迅速下降至 31.00 mg/kg。除此之外,在 3 月其他采样点的沉积物镉含量则有不同程度的升高,同时水体镉浓度出现明显的降低,表明投药产生的絮体已基本沉降到河底。

在 7 月,由于经过洪水期的冲刷稀释作用,沉积物镉含量总体上进一步降低;但叶茂水电站(S6)、三岔电站(S8)和凤山码头(S12)沉积物镉含量与 2、3 月相比均有升高,原因可能为叶茂电站大坝和三岔电站大坝的拦截致使沉积物截留在河底,而凤山码头是龙江河与柳江的交汇口,上游投药产生的絮

体已被洪水冲刷至此,加上此处河道突然变宽,水流很缓,悬浮颗粒物易沉降至河底。在下游柳江河段(S13~S16),沉积物镉含量较低,且越往下游沉积物镉含量总体越低,里雍(S15)和石龙镇(S16)的沉积物镉分别为 11.27、4.76 mg/kg,与柳江上游背景点水平接近。由此可见,镉污染事件对河流沉积物的影响暂未波及下游。

2.3 沉积物镉的污染程度和生态风险评价
地积累指数法是对水体沉积物重金属污染评价最为广泛应用的方法^[24-26],其利用某一种重金属的含量与其地球化学背景值的关系来确定该种重金属

表 3 沉积物镉污染地积累指数及镉污染评价结果
Table 3 Index of geo-accumulation and classification of Cd pollution of the sediments

采样点编号	2 月		3 月		7 月	
	I_{geo}	级数	I_{geo}	级数	I_{geo}	级数
S1	1.6	2	5.2	6	4.1	5
S2	5.4	6	4.0	4	5.6	6
S3	4.1	5	7.2	6	6.9	6
S4	7.1	6			6.7	6
S5	5.6	6			5.1	6
S6	5.7	6	6.0	6	6.4	6
S7	5.4	6	7.2	6	6.3	6
S8	4.9	5	5.1	6	5.9	6
S9	11.9	6	6.9	6	5.4	6
S10	5.3	6	6.9	6	6.3	6
S11	3.7	4	6.3	6	4.7	5
S12	4.0	4	5.4	6	7.8	6
S13			4.5	5	5.1	6
S14	6.6	6	6.1	6	5.8	6
S15			5.9	6	5.4	6
S16			4.8	5	4.1	5
S17	0.2	1			3.3	4

表 4 沉积物镉的潜在生态风险指数及生态风险评价结果
Table 4 Potential ecological risk index and classification of Cd in the sediments

采样点编号	2 月		3 月		7 月	
	E_r	风险等级	E_r	风险等级	E_r	风险等级
S1	48	中	600	严重	272	重
S2	666	严重	258	重	760	严重
S3	282	重	2 334	严重	1 952	严重
S4	2 136	严重			1 631	严重
S5	762	严重			552	严重
S6	852	严重	1 026	严重	1 407	严重
S7	672	严重	2 418	严重	1 305	严重
S8	492	严重	552	严重	953	严重
S9	61 422	严重	1 860	严重	668	严重
S10	642	严重	1 938	严重	1 272	严重
S11	204	重	1 302	严重	420	严重
S12	252	重	696	严重	3 516	严重
S13			366	严重	562	严重
S14	1 536	严重	1 080	严重	918	严重
S15			960	严重	676	严重
S16			444	严重	286	重
S17	18	低			158	较重

在沉积物中的富集程度,数据具有较高的可比性。

由表 3 可见,调查河段各采样点沉积物镉的积累指数大多处于 4~6 级,达到偏重至极重的污染程度。由此可看出,虽然调查河段沉积物镉含量在时间上总体呈现下降的趋势,但其污染程度仍很严重,对水体生态环境威胁性很高。

从表 4 可看出,调查河段采样点沉积物中镉的潜在生态风险指数大多都大于 320,风险等级评价结果显示污染严重,特别是 3 月,因为经过投药处理后水中的离子态镉沉降至河床上导致沉积物镉含量升高;到 7 月沉积物镉的潜在生态风险指数总体上趋于减小,但风险等级依然处于高位。

因此,从两种评价结果可看出,虽然龙江河及其下游河水水体镉含量已全面达标,沉积物镉含量却仍然很高。随着洪水期的冲刷和稀释作用,沉积物镉含量已趋于减小,但其污染程度仍很严重,生态风险等级高。沉积物镉对水生态环境的影响有待进一步观察和研究。

3 结 语

(1) 此次镉污染事故致使龙江河水的水体镉含量均有不同程度的超标,最严重的河段超标 9 倍,在事故应急处置后,受污染河段河水的水体镉含量已稳定达标;下游柳江段在各个阶段均未出现河水镉含量超标情况,表明此次镉污染事故对下游珠江水系水质未造成影响。

(2) 受污染河段由于在事故应急中投放了大量絮凝剂,沉积物镉含量先呈现明显升高的趋势,但经过洪水期的冲刷和稀释作用,沉积物镉含量总体上已下降,特别是下游柳江河段,洪水期过后,沉积物镉含量已接近背景值,此次镉污染事件对河流沉积物的影响未波及下游。

(3) 虽然沉积物镉含量已趋于减小,但其污染程度仍很严重,生态风险等级高。沉积物镉对水生态环境的影响有待进一步观察和研究。

(4) 鉴于龙江河沉积物镉污染情况,相关部门应高度重视,需采取相应措施防止镉由沉积物进入水相,对沿岸特别是上游河池地区排放的含镉废水也要采取一定措施,减少镉的排放。

参考文献:

[1] ZHANG Hui, CAO Hongbin, MENG Yaobin, et al. The toxicity of cadmium (Cd^{2+}) towards embryos and pro-larva of soldierfish (*Silurus soldatovi*) [J]. Ecotoxicology and En-

vironmental Safety, 2012, 80(1): 258-265.

[2] 吴丰昌, 孟伟, 曹宇静, 等. 镉的淡水水生生物水质基准研究 [J]. 环境科学研究, 2011, 24(2): 172-184.

[3] NORDBERG G F. Historical perspectives on cadmium toxicology [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, 238(3): 192-200.

[4] 单丽丽, 袁旭音, 茅昌平, 等. 长江下游不同源沉积物中重金属特征及生态风险 [J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2399-2404.

[5] YI Yujun, WANG Zhaoyin, ZHANG Kang, et al. Sediment pollution and its effect on fish through food chain in the Yangtze River [J]. International Journal of Sediment Research, 2008, 23(4): 338-347.

[6] SEGURA R, ARANCIBIA V, ZÚÑIGA M C, et al. Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentrations in stream sediments from the Mapocho River in Santiago, Chile [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 91(1/2/3): 71-80.

[7] 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 污染沉积物中重金属的释放及其动力学 [J]. 生态环境, 2003, 12(2): 127-130.

[8] 王岚, 王亚平, 许春雪, 等. 长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价 [J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2600-2606.

[9] 谢文平, 王少冰, 朱新平, 等. 珠江下游河段沉积物中重金属含量及污染评价 [J]. 环境科学, 2012, 33(6).

[10] 许振成, 杨晓云, 温勇, 等. 北江中上游底泥重金属污染及其潜在生态危害评价 [J]. 环境科学, 2009, 30(11): 144-150.

[11] 范英宏, 林春野, 何孟常, 等. 大辽河水系表层沉积物中重金属的迁移特征及生物有效性研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3469-3476.

[12] 余光伟, 雷恒毅, 刘广立, 等. 重污染感潮河道底泥释放特征及其控制技术研究 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1476-1484.

[13] SANTOS BERMEJO J C, BELTRÁN R, GÓMEZ ARIZA J L. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel River (Southwest Spain) [J]. Environmental International, 2003, 29(1): 69-77.

[14] 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]. Environmental Pollution, 1992, 18(1): 89-131.

[15] ALMEIDA C, MUCHA A, VASCONCELOS M. Influence of the sea rush *Juncus maritimus* on metal concentration and speciation in estuarine sediment colonized by the plant [J]. Environmental Science Technology, 2004, 38(11): 3112-3118.

[16] DABRIN A, DURAND C L, GARRIC J, et al. Coupling geochemical and biological approaches to assess the availability of cadmium in freshwater sediment [J]. Science of the Total Environment, 2012, 424(2/3): 308-315.

[17] 翟丽梅, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 广西西江流域农业土壤镉的空间分布与环境风险 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(6): 661-667.

[18] MÜLLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geochemical Journal, 1969, 2(3): 108-118.

[19] HÅKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8).

[20] 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: 336.

[21] 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.

(下转第 65 页)