

沁河沉积物重金属垂直分布特征与风险评价*

傅鹏 王飞 马秀平 王兰**

(山西大学生命科学学院 太原 030006)

摘要 结合沁河环境参数对其所流经的5个县市22个采样点的垂直分布特征进行分析,采用Hakanson生态风险指数法和SQG (Sediment quality guidelines) 法对其表层沉积物生态风险进行评价,并运用富集系数法探讨其主要来源。垂直分布特征分析结果表明:沁河中下游可能曾经发生过铅(Pb)、铜(Cu)的污染,但逐渐得到了缓解;铬(Cr)、镉(Cd)在沁水县可能有一定的持续污染源。SQG分析表明:沁河沉积物中Cu、Zn、Cr呈现出中等生态毒性,可能会对该水域的生物产生一定影响;而沁水县Cd含量较高,对沁河水生生物有高毒性威胁。以山西省土壤背景值作为参比,对沁河生态风险水平由强到弱的重金属依次为Cd>Pb>Cu>Zn>Cr>Mn,其中沁水县生态风险最强,结果与SQG分析一致。富集系数法分析表明,河流中60%的样点呈现出重金属累积现象,Cd作为西大(S11)、卧虎庄(S13)点源污染物,固定的排污口可能是其主要来源。图3 表7 参33

关键词 沁河;沉积物;重金属;垂直分布;风险评价

CLC X522 + X820.4

Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments of Qinhe River and Its Risk Assessment*

FU Peng, WANG Fei, MA Xiuping & WANG Lan**

(School of Life Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract In order to investigate the heavy metal sediments of Qinhe River, we analyzed the vertical distribution pattern of 22 sampling points in 5 counties combined with the actual environment factors of Qinhe River. The environmental risk assessment was conducted by using sediment quality guidelines and potential ecological risk index. The underlying sources of heavy metals were analyzed by sediment enrichment factor. The results showed that the Pb and Cu pollution might have occurred in the middle and lower Qinhe River, and then gradually eased. In addition, continuous Cr and Cd pollution sources probably existed in Qinsui County. The SQG analysis indicated that Cu, Zn and Cr in Qinhe River were of moderate ecological toxicity, which might result in negative effects on biota of the watersheds. Moreover, high Cd content in Qinsui County had huge toxic threats to aquatic organisms. Compared with the soil background values of Shanxi, the potential ecological risk of heavy metals was as Cd>Pb>Cu>Zn>Cr>Mn, with the Qinsui County the most seriously polluted. The results were similar with that of SQG. According to the sediment enrichment factor, heavy metal enrichment was observed for more than 60% of sampling points. As the point source pollutants of S11 and S13, Cd might be mainly from the constant drain outlets. Fig 3, Tab 8, Ref 33

Keywords Qinhe River; sediment; heavy metal; vertical distribution; risk assessment

CLC X522 + X820.4

河流沉积物作为水环境的基本组成部分,不仅为河流中的各种生物提供了营养物质^[1-2],而且由于河流水体对污染物的吸附、络合、絮凝、沉降等作用,而成为各种污染物质的蓄积库^[3]。重金属由于其环境危害持久性以及潜在的生态威胁性,成为沉积物中具有潜在危害的重要污染物^[4]。已有研究表明,在受重金属污染的水体中,沉积物中重金属含量高达水体的数百倍甚至数十万倍^[5]。在一定的物化和生物作用下

重金属又会从沉积物中释放到水体,使河流再次遭受污染^[6-7],从而威胁到河流中其他生物的繁衍并导致物种多样性降低^[8],重金属通过生物体内的富集并且通过食物链的放大作用,甚至会危害人类的身体健康^[9]。因此,河流沉积物的重金属污染问题成为了国内外研究的重点课题^[10]。

沁河古称沁水,是黄河中游三门峡以下左岸的一条大支流,也是山西省的第二大河流。它发源于山西省沁源县的太岳山二郎神沟,干流自北向南流经沁潞高原,转东流入沁河冲积平原,到武陟县(河南)折向东南流于南贾(河南)汇入黄河^[11]。近年来,随着经济的发展,工业废水和农业生产及生活排污量增加,沁河生态环境受到威胁,水资源污染严重加剧^[12]。

收稿日期 Received: 2012-03-23 接受日期 Accepted: 2012-05-07

*国家自然科学基金项目(30970361)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 30970361)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: lanwang@sxu.edu.cn)

沁河是贯穿山西河南两省的重要地表水之一,但迄今为止有关其重金属污染的调查相对较少^[11-13].仅在2008年,本课题组毕业的硕士研究生韩托对沁河的溪蟹进行过全面研究^[14],但未曾涉及沉积物中重金属情况.不仅如此,同一河流不同环境参数流段(县市)中重金属垂直分布特征目前还鲜见报道.鉴于此,本研究通过对沁河22个采样点沉积物垂直分布进行分析,并采用当前最具代表性的沉积物质量基准法(Sediment quality guidelines)^[15]及潜在生态风险指数法(Potential ecological risk index)^[16]对沁河生物毒性和生态风险进行了评价,结合沉积物富集系数法(Sediment enrichment factor)^[17]对其富集程度与来源进行了研究,旨在为沁河沉积物重金属污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 沉积物样品的采集

2010年6月,在沁河干流共布设22个采样点(图1,表1),采样断面的设置主要依据GB/T12997-1991.每个采样点用自制采样器,按照0-10 cm、10-20 cm、20-30 cm 3个深度分层采集沉积物.自制采样器由直径约为12 cm并标有刻度的透明PVC管制成.采样时,将PVC管垂直固定于铁质三角架中,三角架则平铺于河流表层底泥,以保证在采集过程中PVC管不会左右扰动.将PVC管按以上方法直接插入底泥中以采集底泥样品.直到刻度达到15 cm并保证其与表层平齐时停止插入.此时抛开周围底泥,并用硬质塑料板将PVC管底端封住,拔出PVC管将不同层面的底泥倒入聚乙烯塑料袋中,在此过程中去除每层边缘泥样以保证采集准确性.每层泥样分3份装入聚乙烯塑料袋中,封口带回实验室分析,所有样品分析处理前均保存于4℃冰箱内.采样的同时用便携式电导率仪(雷磁DDB-303A,中国)和pH计(雷磁PHB-4,中国)测定沁河干流水体PH和电导率,并用GPS(GPS76 GARMIN Olathe, KS, USA)测定样点海拔等相关参数.

1.2 样品的处理与分析

样品经过风干后,去掉杂质,研磨过200目尼龙筛,储存备用.样品的消解采用四酸消解法($\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$)参照国家标准(GB/T17137-1997)进行消化处理.用火焰原子分光光度计(SHIMADZU AA6300,日本)测定锰(Mn)、锌(Zn)、铜(Cu)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)的含量.所有消化试剂皆为优级纯.实验用的玻璃和塑料器皿在消化前皆用1:3稀硝酸溶液浸泡24 h,去离子水冲洗干净后备用.分析过程加入国家环境监测总站的环境标准物质(土壤ESS-2)进行质量控制,同批次样品设定空白对照和3次平行试验,结果表明重金属浓度相对误差(RE)小于13.4%,相对标准偏差(RSD)小于14%.

1.3 评价方法与数据处理

结合本研究的实际,作者采用瑞典科学家Hakanson潜在生态危害系数法^[16]对沁河干流表层沉积物进行重金属评价.该方法的优势在于通过不同重金属的毒性水平,定量地

划分出潜在生态危害的程度.其公式与生态风险强度划分见文献[16].其中重金属毒性系数由于地区评价项目不同,因此评价的量值也有所不同.一般采取全球工业化以前沉积物重金属的最高值或当地沉积物的背景值做参考^[16].作者亦采用目前山西省土壤背景值作为参比^[18](表2).按照Hakanson的观点^[16],从“丰度原则”和“释放效应”即潜在生物毒性与其丰度成反比的角度并参考徐争启的观点^[19]设定毒性系数(表2).需要指出的是,在目前采用潜在生态危害指数法进行计算时,众多学者一般直接用毒性系数替代毒性响应系数^[19],本文所引用的毒性系数与Hakanson所给出的计算公式中的毒性响应系数是两个概念,如果真正要计算其值,必须求出生物生产指数(Bioproduction Index, BPI)^[20].所有数据统计分析采用Excel和SPSS17.0分析.

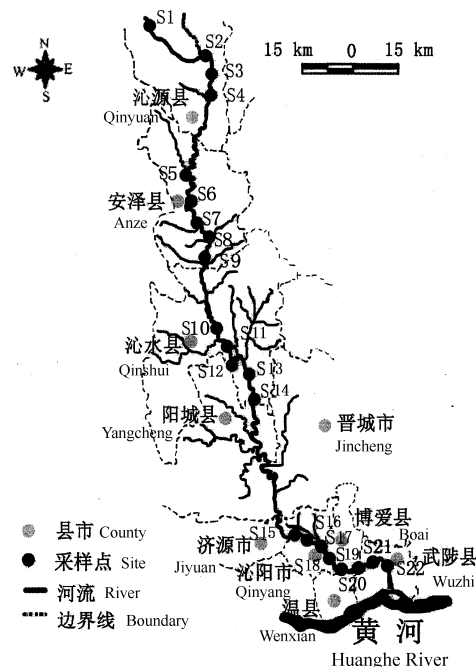


图1 沁河采样点分布图

Fig. 1 Location of sampling sites in the Qinhe River

2 结果与分析

2.1 沁河沉积物中重金属垂直分布含量特征

沁河0-30 cm各层沉积物的重金属含量及河流参数如表3、表4所示.各种重金属含量在5个县市当中趋势并不一致.根据图2,重金属Mn在各县市区域内差异较小.除沁阳市以外,其他4县市均呈现出表层、中层和底层逐渐下降的趋势.在沁水县,底层沉积物相对表层出现显著性的降低($P<0.05$).这是由于90%的Mn以铁锰氧化物结合态存在于河流中^[21],而在一般河流当中,其表层沉积物锰含量略高于底层含量^[22],即可以满足生物可利用态,也有利于河道中痕量有毒元素的净化^[21].重金属Zn在所有县市当中均呈现出逐渐降低的趋势.据此推断,与过去一段时间相比,可能有一定新的Zn污染源进入河流当中.并且在S6、S8、S14、S18四个断

表1 采样点编号
Table 1 The numbering of sampling sites

县 County	地点 Site	编号 No.	县 County	地点 Site	编号 No.	县 County	地点 Site	编号 No.	县 County	地点 Site	编号 No.	县 County	地点 Site	编号 No.
沁源县 Qinyuan	将台 Jiangtai	S1	安泽县 Anze	石渠 Shiqu	S5	沁水县 Qinshui	孔必 Kongbi	S10	沁阳市 Qinyang	北孔 Beikong	S15	武陟县 Wuzhi	善台 Shantai	S20
	西阳城 Xiyang	S2		下第五 Xiadiwu	S6		西大 Xida	S11		水南关 Shuinanguan	S16		王顺 Wangshun	S21
	交口 Jiaokou	S3		半道村 Bandaocun	S7		中乡 Zhongxiang	S12		西王召 Xiwangzhao	S17		王张 Wangzhang	S22
	南石渠 Nanshiqu	S4		郎寨 Langzhai	S8		卧虎庄 Wohu	S13		马铺 Mapu	S18			
				东滩 Dongtan	S9		殷庄 Yinzhuang	S14		尚香 Shangxiang	S19			

表2 各种元素的全国土壤背景值以及毒性系数 ($w/mg\ kg^{-1}$)
Table 2 Recommended values for heavy metal concentrations in sediments ($w/mg\ kg^{-1}$)

项目 Item	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr
工业化前全球沉积物重金属最高背景值 Pre-industrial highest recommended value of the whole world	—	175	50	70	1	90
山西省土壤背景值 Recommended value of Shanxi	532	63.5	22.9	14.7	0.102	55.3
毒性系数 Toxicity coefficient	1	1	5	5	30	2

表3 沉积物重金属含量 ($w/mg\ kg^{-1}$)
Table 3 Concentrations of heavy metals ($w/mg\ kg^{-1}$)

采样断面编号 No.	深度 Depth (δ/cm)	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr
S1	0-10	240.96±29.15	56.08±0.95	19.54±1.63	26.58±2.98	-	31.62±2.04
	10-20	300.54±22.26	86.45±5.01	17.79±0.36	21.08±2.06	-	19.54±1.20
	20-30	258.42±36.12	16.75±1.30	10.63±1.25	18.54±1.43	1.33±0.12	22.00±0.94
S2	0-10	298.99±24.76	44.20±1.62	10.50±0.43	37.75±3.84	-	33.20±1.58
	10-20	238.08±28.22	51.20±5.84	14.46±0.69	27.71±2.76	-	33.04±2.96
	20-30	209.46±8.30	72.45±1.17	10.04±1.07	31.83±2.98	-	31.83±3.75
S3	0-10	265.83±27.82	60.70±6.28	17.42±0.60	27.83±1.81	-	28.08±2.25
	10-20	173.00±13.58	5.54±0.68	18.54±1.71	20.33±0.90	-	41.70±3.63
	20-30	158.54±16.32	83.87±5.99	17.92±0.57	6.54±0.37	-	33.95±1.63
S4	0-10	100.87±6.75	135.16±18.57	18.50±1.34	32.75±1.45	-	33.45±2.39
	10-20	49.17±2.73	54.45±4.34	19.13±1.37	14.83±1.04	-	20.79±0.44
	20-30	79.83±3.56	60.33±4.57	15.71±1.59	10.46±0.66	-	6.12±0.46
沁源县 (均值) Qinyuan (Mean)	0-10	226.66±22.12	74.03±6.85	16.49±1.00	31.23±2.52	-	31.59±2.06
	10-20	190.20±16.69	61.91±3.96	17.48±1.03	20.99±1.69	-	28.77±2.05
	20-30	176.56±16.07	58.35±3.25	12.86±1.12	16.84±1.36	0.33±0.03	23.48±1369
S5	0-10	455.25±53.39	113.54±4.37	8.46±0.13	43.25±3.38	5.08±0.31	10.41±0.76
	10-20	264.50±24.80	47.41±3.19	5.29±0.48	32.83±1.76	1.96±0.18	3.91±0.46
	20-30	405.29±32.14	31.75±1.31	13.75±0.34	20.67±1.19	3.71±0.28	3.16±0.37
S6	0-10	582.62±31.08	201.12±3.29	23.38±1.44	41.29±4.45	-	20.70±2.04
	10-20	698.62±25.43	174.54±1.56	19.38±1.52	29.54±1.54	-	20.62±1.00
	20-30	142.75±16.55	18.54±0.89	22.92±0.89	11.50±0.73	-	9.45±0.18
S7	0-10	534.67±31.41	106.16±11.13	23.54±1.16	52.25±6.36	-	32.04±2.61
	10-20	635.25±40.64	67.29±7.94	21.50±1.02	40.29±4.63	-	18.91±1.32
	20-30	417.75±29.35	86.41±8.89	23.25±2.45	95.29±4.57	-	19.37±0.56
S8	0-10	639.08±61.98	222.16±16.87	19.83±1.36	32.79±1.52	6.58±0.57	11.16±0.70
	10-20	230.79±19.20	149.54±7.09	21.58±1.79	17.79±1.54	-	8.04±0.33
	20-30	213.50±20.27	101.37±4.54	23.13±0.33	70.00±8.10	-	19.50±0.23
S9	0-10	456.67±19.85	140.16±0.92	20.63±2.62	17.87±1.32	-	29.83±2.51
	10-20	240.83±19.55	136.50±9.28	13.29±1.72	32.42±1.65	-	19.54±0.89
	20-30	175.79±12.10	112.29±6.75	24.83±2.68	99.62±7.30	-	2.75±0.29
安泽县 (均值) Anze (Mean)	0-10	533.66±39.54	156.63±7.31	19.17±1.33	37.49±3.40	2.33±0.27	20.83±1.72
	10-20	414.00±25.92	115.06±5.81	16.21±1.30	30.57±2.22	0.39±0.03	14.20±0.80
	20-30	271.02±22.08	70.07±4.47	21.58±1.33	59.42±4.37	0.74±0.05	10.85±0.32
S10	0-10	506.29±44.70	222.50±4.39	18.79±1.79	57.17±1.84	-	54.16±2.76
	10-20	86.96±9.24	129.12±1.19	19.75±2.27	37.25±2.43	6.92±0.12	70.54±6.28
	20-30	194.37±20.44	104.00±6.93	25.13±2.66	87.67±1.19	2.33±0.10	60.54±4.33
S11	0-10	434.67±12.23	189.00±11.17	18.00±1.35	37.83±1.73	5.42±0.48	59.66±3.55
	10-20	285.25±21.54	178.58±4.04	18.75±1.40	55.33±6.05	1.88±0.03	79.12±8.39
	20-30	292.37±31.77	125.29±3.41	26.83±2.67	24.00±1.62	6.33±0.28	86.04±7.02
S12	0-10	440.12±44.81	107.08±12.57	22.50±2.19	45.92±1.64	0.08±0.00	56.62±3.97
	10-20	334.50±35.84	48.37±1.21	20.17±2.56	31.67±1.63	3.42±0.14	62.79±3.48
	20-30	132.76±13.86	45.50±1.53	21.88±1.21	32.96±3.19	3.17±0.28	92.87±6.95

续表3 Continuous

采样断面编号 No.	深度 Depth (δ/cm)	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr
S13	0-10	333.87±11.61	128.95±11.97	19.38±2.00	16.17±1.89	12.46±0.35	87.08±2.57
	10-20	313.00±30.25	90.91±5.54	20.46±2.55	89.33±8.73	12.71±0.81	95.20±10.37
	20-30	66.46±11.36	168.08±16.11	22.54±1.81	106.62±8.70	7.38±0.63	86.87±7.69
S14	0-10	246.96±6.84	237.54±11.28	26.54±1.43	30.83±3.50	-	76.95±1.13
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
沁水县 (均值) Qinshui (Mean)	0-10	392.38±23.83	177.01±10.27	21.04±1.39	37.58±2.12	3.59±0.20	66.89±2.79
	10-20	254.93±17.46	111.75±2.99	19.78±2.19	55.40±3.36	6.23±0.27	76.91±7.10
	20-30	171.49±19.35	110.72±6.99	24.10±2.08	62.81±3.67	4.80±0.25	81.58±6.49
S15	0-10	278.42±15.19	129.58±14.02	28.71±2.13	31.25±3.00	2.04±0.16	61.20±2.48
	10-20	417.46±26.82	91.12±2.19	25.58±3.02	66.87±4.73	0.63±0.03	34.50±1.13
	20-30	655.42±58.15	94.66±8.33	29.50±2.48	84.17±2.88	3.13±0.01	26.16±0.76
S16	0-10	375.67±33.57	127.87±10.03	31.25±0.73	20.67±1.09	-	47.91±1.17
	10-20	433.75±44.27	140.37±3.94	21.33±1.57	30.96±2.85	-	56.75±2.54
	20-30	530.21±20.61	104.08±7.97	21.96±1.16	93.37±10.25	-	11.29±0.24
S17	0-10	260.37±23.57	99.50±4.88	21.79±1.44	101.17±4.88	-	56.91±5.29
	10-20	290.71±30.26	58.58±3.29	26.54±1.70	60.25±3.29	-	53.50±3.90
	20-30	458.92±35.95	91.45±8.45	24.38±2.22	93.12±8.45	-	38.58±2.33
S18	0-10	410.67±16.90	203.16±7.20	21.75±1.47	27.01±1.38	-	57.20±5.61
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
S19	0-10	261.54±7.14	115.54±6.32	14.38±0.52	44.96±1.61	1.71±0.09	44.12±3.13
	10-20	167.87±12.53	88.75±5.86	13.13±0.81	57.54±1.13	0.54±0.04	19.91±0.81
	20-30	252.25±3.92	55.79±3.47	12.33±1.51	67.83±1.66	2.38±0.08	21.33±2.32
沁阳市 (均值) Qinyang (Mean)	0-10	317.33±19.27	135.13±8.49	23.58±1.25	45.01±2.39	0.75±0.05	53.47±3.53
	10-20	327.45±25.37	94.71±3.82	21.65±1.77	53.91±3.00	0.29±0.01	41.17±2.09
	20-30	474.20±28.68	86.50±7.05	22.04±1.84	84.62±5.81	1.38±0.02	24.34±1.41
S20	0-10	227.71±3.40	137.29±9.82	7.92±0.42	63.00±5.25	-	30.16±3.92
	10-20	210.37±3.63	94.79±4.87	4.75±0.27	80.67±8.63	-	4.87±0.35
	20-30	90.79±3.91	60.79±7.47	11.92±0.59	62.54±4.75	-	11.95±0.46
S21	0-10	243.29±23.06	128.50±4.18	21.13±2.74	66.17±2.12	-	29.62±1.77
	10-20	217.04±5.57	106.12±4.18	12.42±0.84	44.00±2.14	-	38.91±1.48
	20-30	242.12±20.46	80.62±2.94	20.46±2.02	45.12±2.20	-	24.50±1.67
S22	0-10	262.87±19.81	108.75±4.84	6.50±0.77	84.29±1.72	-	20.83±1.45
	10-20	182.46±20.28	53.87±4.77	19.25±1.87	89.25±1.99	-	24.58±3.22
	20-30	208.25±5.16	103.95±6.07	15.79±1.72	96.58±5.47	-	24.54±2.19
武陟县 (均值) Wuzhi (Mean)	0-10	244.62±15.42	124.85±6.28	11.85±1.31	71.15±3.03	-	26.87±1.45
	10-20	203.29±11.82	84.93±4.60	12.14±0.99	71.31±4.25	-	22.79±1.68
	20-30	180.39±9.84	81.79±5.49	16.06±0.84	68.08±4.14	-	20.33±1.44

除采样断面S14和S18由于地理原因未能采集河流中层和深层样品以外, 其余“-”表示未检出或低于检出限

“-” indicates not detected or below detection limit except that for S14 and S18 we did not sample from the middle and deep layers of the river due to geographical reasons

表4 沁河流域5个县市环境因子

Table 4 Environmental factors of the five counties in the Qinhe River basin

县(市) County	宽度 Width (b/m)	深度 Depth (δ/m)	流速 Flow speed (v/m s ⁻¹)	pH	电导率 Electrical conductivity (σ/μS cm ⁻¹)
沁源县 Qinyuan	9.7±4.4	0.24±0.1	0.35±0.21	7.45±0.08	426.5±125.1
安泽县 Anze	22.7±9.7	0.38±0.1	0.33±0.09	7.49±0.09	396.6±25.4
沁水县 Qinshui	50.8±16.6	0.72±0.4	0.16±0.12	7.83±0.38	373.3±20.7
沁阳市 Qinyang	29.2±12.3	0.42±0.1	0.29±0.13	7.30±0.85	863.8±39.1
武陟县 Wuzhi	27.7±18.6	0.60±0.1	0.12±0.07	7.37±0.49	1125.2±213.4

面, 表层沉积物含量高于200 mg/kg, 应当引起重视. 此外, 沁水县中层和底层Zn含量较高, 根据贝荣塔等人对Zn解析规律的研究^[23], 可能由于此段河流较宽, 流速降低(表4), 受Zn污染的水质会在短时间内加速沉降到底层, 导致底层Zn的积累. 重金属Pb、Cu含量在除源头沁源县以外, 底层含量均接近或高于表层含量, 说明在过去某个时期, 很有可能发生过Pb、Cu的污染, 但逐渐得到了缓解. 根据孙丽菲等人对Pb解析规律的研究^[24], Pb更易存在于底质中, 使得底层沉积物对

Pb积累有所增加. Cd在沁河流域各县市含量差异很大, 在大部分样点均未检出. 同Cr相同, 2种重金属在沁水县各层含量都明显高于其他县市, 说明沁水县有可能存在一定Cr、Cd的持续污染源. 此外, 由于沁水县pH略高于其他几县市(表4), 而pH是金属离子向固相迁移的主要因素, 其越高越容易在沉积物中产生累积现象^[25], 这可能也是沁水县Zn、Cu、Cd、Cr含量较高的原因.

2.2 沁河表层沉积物中重金属的毒性效应

本研究按照最新的沉积物质量基准SQG (Sediment

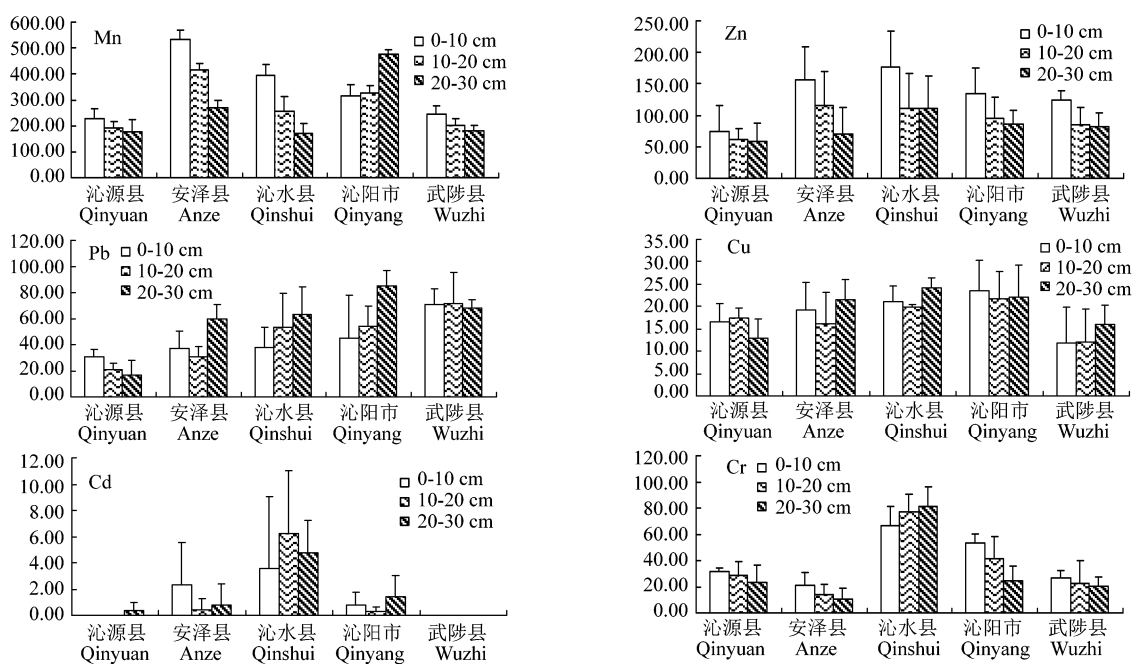


图2 沁河干流6种重金属垂直分布图

Fig. 2 The vertical distribution of 6 heavy metals in the Qinhe River

Quality Guidelines) 评价沉积物中重金属的毒性效应^[26]. 该方法将相应的生物毒性阈值与各重金属浓度进行比较(表5). 若其结果低于LE-L值, 表明沉积物基本无生物毒性; 若高于SE-L值, 表明沉积物呈现出严重的生物毒性; 若介于LE-L值与SE-L值之间, 属于中等生物毒性^[27].

表5 SQG中的LE-L值和SE-L值

Table 5 LE-L and SE-L values of Sediment Quality Guidelines

项目 Item	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr
LE-L	-	120	16	31	0.6	26
SE-L	-	820	110	250	10	110

根据SQG, 对沁河干流表层沉积物重金属含量进行了探讨(图3). 结果显示, 沁河干流表层沉积物中Zn、Cu、Pb、Cr的含量均低于SE-L值, 表明这4种重金属在沁河尚未呈现出严重的生物毒性. 但是72%样点中的Cu和Pb以及63%样点中的Zn超出了LE-L值, 呈现出中等生物毒性, 表明在此样点的水生生物较易受到重金属的毒害作用, 并且这些样点多集中在安泽、沁水和沁阳市3个县市. 此外, 81%样点中Cr也呈现出了中等生物毒性, 并且在沁水县和沁阳市含量很高, 已接近SE-L值, 最高浓度甚至达到87.08mg/kg. 因此, 应成为下一步重点防控对象. Cd虽然在大部分样点表层沉积物中未检出, 但是在仅检出的几个样点中都呈现出很高的浓度, 在样点13已超出SE-L值, 浓度达到12.46 mg/kg, 甚至在中层浓度达到了12.71 mg/kg. 因此推断, 在近期内可能有一定Cd的污染进入该区域, 应当引起足够的重视.

2.3 沁河沉积物重金属环境风险评价

由于SQG并没有考虑到当地重金属的背景值, 因此往往与Hakanson潜在生态风险指数法相比较其结果存在少许的

差异性^[28], 因此很多学者将两种方法结合起来使用^[27-31].

从表6可发现, 以山西省土壤背景值作为参比, 沁河生态风险水平(E_r^i)由强到弱依次为Cd>Pb>Cu>Zn>Cr>Mn. 除Cd以外, 其他5种重金属 E_r^i 值均小于40, 处于轻微生态风险等级. 单个重金属生态风险以Cd污染最为严重, 其 E_r^i 平均值已达到446.1. 同时作者发现, 只有22.7%的样点处于极强生态风险等级, 这些样点分布在沁河中游的3个县市内. 根据潜在生态风险指数(RI), 各县市由强到弱依次为沁水县>安泽县>沁阳市>武陟县>沁源县. 受到Cd E_r^i 值较大的影响, 沁水县和安泽县均已达到极强的生态风险强度, 而沁阳市也已达到中等生态风险强度. 因此, 防治Cd在沉积物中的累积应成为沁河中游生态建设的重中之重.

2.4 沁河重金属富集情况与来源分析

运用沉积物富集系数法(SEF)^[17], 对沁河沉积物富集状况进行了评价. 借助铝(Al)在迁移过程中的惰性, 选其作为参比元素^[32], 得到各样点的富集系数(表7). 沉积物中重金属富集系数愈大, 表示该重金属在沉积物中富集程度越高. 富集系数分级如下: 当 $EF < 1$, 没有富集; $1 < EF < 3$, 轻微富集; $3 < EF < 5$, 中度富集; $5 < EF < 10$, 较为严重; $10 < EF < 25$, 严重富集; $25 < EF < 50$, 重度富集; $EF > 50$ 极度富集.

可以看出, 沁河重金属富集程度有如下规律: Cd>Pb>Zn>Cu>Cr, 并以高毒元素Cd富集程度最为严重, 达到13.14, 属于严重富集. 而Pb、Zn也分别达到3.03和2.11, 属于中度富集和轻微富集范畴. 5个县市当中, 沁水县富集程度最为严重, Cd、Pb、Zn、Cr均呈现不同程度的富集. 因此, 引入富集系数比R进一步研究沁水县不同重金属间富集系数的关系, 其公式为 $R_{xy} = EF_x / EF_y$. 发现在沁水县5个采样点中, Zn/Pb、

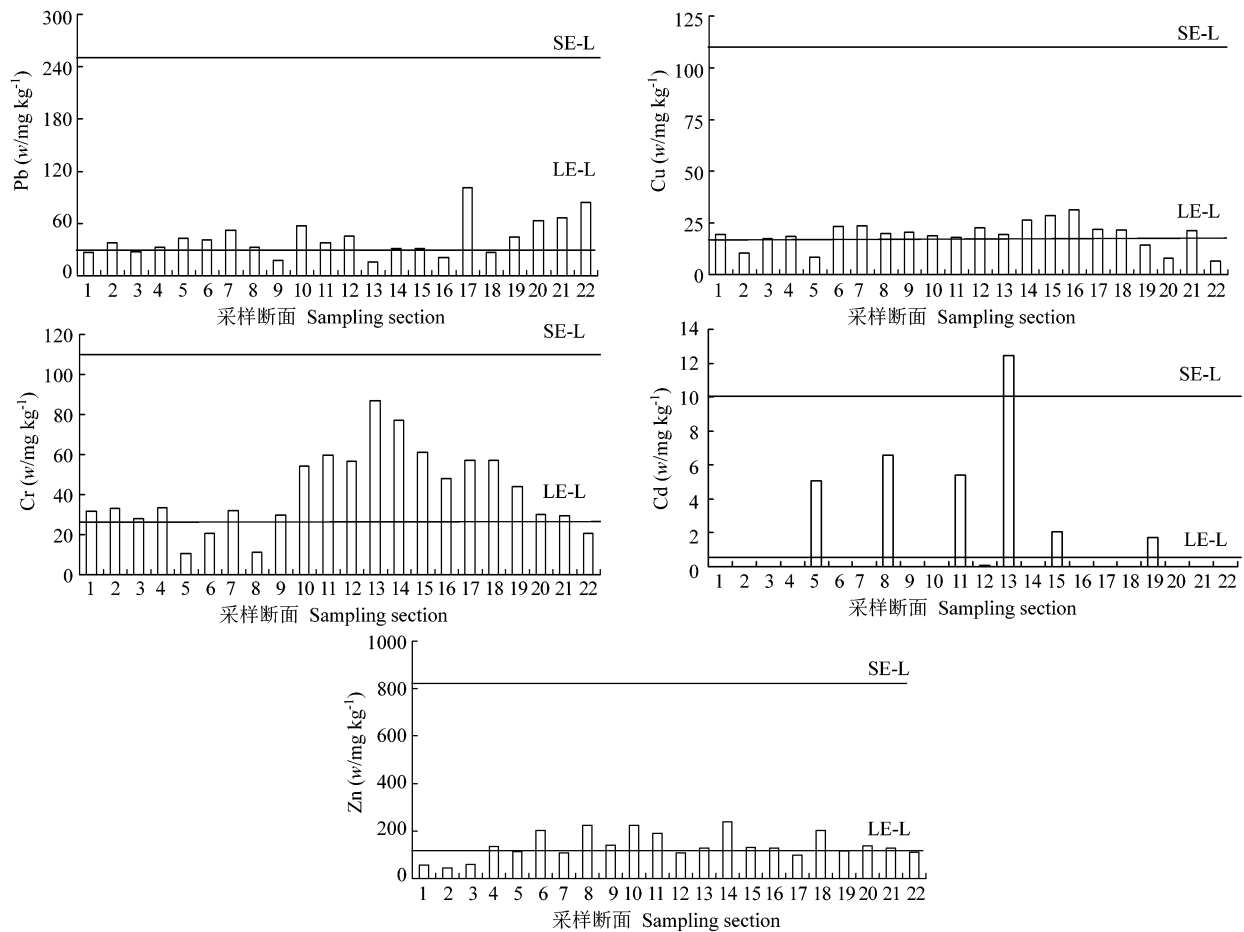


图3 沁河表层沉积物的重金属含量与生物效应阈值水平

Fig. 3 Heavy metal concentration in surface sediments and its biological effect limits in the Qinhe River

表6 沁河表层沉积物中重金属潜在生态风险系数 (E_r^i) 和潜在生态风险指数 (RI)Table 6 Ecological risk factor (E_r^i) and index (RI) of heavy metals in surface sediments of the Qinhe River

县(市) County	E_r^i -Mn	E_r^i -Zn	E_r^i -Cu	E_r^i -Pb	E_r^i -Cd	E_r^i -Cr	RI
沁源县 Qinyuan	0.43	1.17	3.60	10.62	0.00	1.14	17.0
安泽县 Anze	1.01	2.47	4.18	12.75	685.86	0.75	707.0
沁水县 Qinshui	0.74	2.79	4.59	12.79	1056.5	2.4	1079.8
沁阳市 Qinyang	0.60	2.13	5.15	15.31	220.58	1.93	245.7
武陟县 Wuzhi	0.46	1.96	2.59	24.20	0.00	0.97	30.2
平均值 Mean	0.67	2.16	4.17	14.57	446.1	1.50	469.1

表7 沁河沉积物重金属富集系数

Table 7 Sediment enrichment factor of heavy metals in the Qinhe River

县(市) County	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr
沁源县 Qinyuan	1.17	0.72	2.13	0.00	0.57
安泽县 Anze	2.47	0.84	2.55	22.95	0.38
沁水县 Qinshui	2.79	0.92	2.56	35.35	1.21
沁阳市 Qinyang	2.13	1.03	3.06	7.38	0.97
武陟县 Wuzhi	1.97	0.52	4.84	0	0.49
均值 Mean	2.11	0.81	3.03	13.14	0.72

Pb/Zn富集系数比 ≈ 1 , Pb/Cr、Zn/Cr富集系数比 ≈ 2 ,但是在样点11和样点13, Cd/Zn、Cd/Cr、Cd/Pb均大于20,其富集系数比远大于其他元素.在此基础对各重金属的Pearson相关性分析得出, Cr和Pb呈现显著正相关 ($P < 0.05$),但分别与Cd不相关.综合以上看出,推断Cr和Pb来自于同一污染源而与Cd不同.

西大(S11)、卧虎庄(S13)作为Cd点源污染,有固定的排污口集中排放污染物.

根据本研究的结果,沁河Cd含量已超出世界河流沉积物平均水平 (0.2 mg/kg)^[33].近年来很多学者曾报道当地河流沉积物中Cd呈现较高的生态风险^[27-29].有学者推断, Cd污

染可能与垃圾处理不当,冶炼活动频繁相关^[29]。根据现场调查,沁水县地处泽州盆地,约70%的煤矿都集中于此,沁水县的支流沁水河上分布有数十家石灰厂和化工企业,可能对沁河沉积物中重金属累积有一定贡献。

3 结论

3.1 沁河沉积物垂直分布表明:沁河中下游可能曾经发生过Pb、Cu的污染,但逐渐得到了缓解;Cr、Cd在沁水县可能有一定的持续污染源;近期有一定Zn污染进入,但是并未构成污染威胁。

3.2 根据SQG分析,72%样点中的Cu和Pb,63%样点中的Zn以及81%样点中Cr超出了LE-L值,可能会对沁河水生生物产生一定毒性,Cd在西大(样点13)呈现出严重生态毒性。

3.3 通过Hakanson潜在生态风险指数评价得出,沁河生态风险水平由强到弱依次为Cd>Pb>Cu>Zn>Cr>Mn。沁河流域5个县市当中,沁水县、安泽县达到强生态风险。

3.4 沁河富集系数和相关性分析得出:沁河5种重金属均呈现不同程度的富集现象,其规律如下: Cd>Pb>Zn>Cu>Cr。沁河干流中60%样点呈现出重金属累积现象。Cd作为西大(S11)、卧虎庄(S13)点源污染物,固定的排污口可能是其主要来源。

参考文献 [References]

- Dexter KS, Ward NI. Mobility of heavy metals with in freshwater sediments affected by motoway stormwater [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **334-335**: 271-277
- 白晓慧, 杨万东, 陈华林, 陈英旭. 城市内河沉积物对水体污染修复的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2002, **22** (5): 562-565 [Bai XH, Yang WD, Chen HL, Chen YX. Influence of sediment in city river on water pollution restoration [J]. *Acat Sci Circumst*, 2002, **22** (5): 562-565]
- Wittmann GT. Metal Pollution in the Aquatic Environment [M]. Springer- Verlag, 1979. 119-192
- 苏秋克, 祁士华, 蒋敬业, 马振东, 吴辰熙, 倪倩. 武汉城市湖泊汞的环境地球化学评价[J]. *地球化学*, 2006, **35** (3): 26-27 [Su QK, Qi SH, Jiang JY, Ma ZD, Wu CX, Ni Q. Environmental geochemistry assessment of mercury from lakes in Wuhan City, Hubei Province, China [J]. *Geochimica*, 2006, **35** (3): 26-27]
- 程永前, 蒋大和, 马红梅, 陆雍森. 常州市河流重金属污染评价[J]. *环境保护科学*, 2007, **33** (2): 76-78 [Cheng YQ, Jiang DH, Ma HM, Lu YS. Evaluation of heavy metals pollution in Changzhou's rivers [J]. *Environ Prot Sci*, 2007, **33** (2): 76-78]
- Vallee BL, Ulmer DD. Biochemical effects of mercury, cadmium, and lead [J]. *Annu Rev Biochem*, 1972, **41**: 92-128
- Millward GE, Gilleg GA. Fluxes and retention of trace metals in the Humber estuary [J]. *Estuarine Coastal Shelf Sci*, 1997, **44**: 97-105
- Silva-Benavides AM. The use of water chemistry and benthic diatom communities for qualification of a polluted tropical river in Costa Rica [J]. *Rev Biol Trop*, 1996, **44** (2A): 395-416
- 孟紫强. 环境毒理学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004. 210-246
- Carolina M, Carlos M, Manuel PM, Manuel G. Preliminary investigation on the enrichment of heavy metals in marine sediments originated from intensive aquaculture effluents [J]. *Aquaculture*, 2006, **254**: 317-325
- 韩静. 沁河山西段水质现状评价与污染分析[J]. *科技情报开发与经济*, 2008, **18** (31): 215-216
- 申富生, 任焕莲. 晋城境内河流污染现状分析及防治对策[J]. *地下水*, 2004, **26** (4): 242-244 [Shen FS, Ren HL. Analysis on present situation of pollution of river and its control countermeasures in Jincheng city [J]. *Ground water*, 2004, **26** (4): 242-244]
- 潘桂花. 沁河水资源保护对策的探讨[J]. *山西水利科技*, 2009 (4): 86-90
- 韩托, 王茜, 王兰. 山西沁河流域溪蟹生态调查及河流污染现状[J]. *四川动物*, 2008, **28** (5): 804-806 [Han T, Wang Q, Wang L. Ecological investigation of freshwater crab and river pollution in basin of Qinhe river [J]. *Sichuan J Zool*, 2008, **28** (5): 804-806]
- Long ER, Macdonald DD, Smith L, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environ Manage*, 1995, **19**: 81-87
- Hankanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment logical approach [J]. *Water Res*, 1980, **14**: 975-1007
- Huang KM, Lin S. Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainagebasin, Taiwan [J]. *Chemospher*, 2003, **5** (9): 1113-1121
- 史崇文, 赵玲芝, 郭新波, 高山, 杨建萍, 李建宏. 山西省土壤元素背景值的分布规律及其影响因素[J]. *农业环境保护*, 1996, **15** (1): 24-28
- 徐争启, 倪师军, 庾先国, 张成江. 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 [Xun ZQ, Ni SJ, Tuo XG, Zhang CJ. Calculation of heavy metal's toxicity coefficient in the evalution of potential ecological risk index [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **31** (2): 112-115]
- 陈静生, 王忠, 刘玉机. 水体金属污染潜在危害: 应用沉积学方法评价[J]. *环境科技*, 1989, **9** (1): 16-25
- 杨宏伟, 王名仕, 徐爱菊, 庄晓娟, 丁鲁刚, 郭博书. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. *环境科学研究*, 2001, **14** (5): 20-22 [Yang HW, Wang MS, Xu AJ, Zhuang XJ, Ding LG, Guo BS. Study on the chemical speciation on manganese, cobalt and nickel in sediments from Yellow River (Qingshuihe section) [J]. *Res Environ Sci*, 2001, **14** (5): 20-22]
- 李永明. 锰的地球沉积化学[J]. *冶金地质动态*, 1997, **11**: 24-26
- 贝荣塔, 余洁, 杨云和, 姚永胜. 矿区河流底质锌解吸规律的研究[J]. *环境科学与管理*, 2010, **35** (9): 26-41 [Bei RT, Yu J, Yang YH, Yao YS. Study on Zinc desorption regularity of bottom material in the mining river [J]. *Environ Sci Manage*, 2010, **35** (9): 26-41]
- 孙丽菲, 贝荣塔, 马叶. 污染河流底质中铅的解吸规律研究[J]. *环境科技*, 2009, **29** (5): 7-10 [Sun LF, Bei RT, Ma Y. Research on desorption of Lead from sediment in pollution rivers [J]. *Environ Sci Technol*, 2009,

- 29 (5): 7-10]
- 25 Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal Chem*, 1979, **51** (7): 844-851
- 26 MacDonald DD, Ingersoll CG, Berqer TA. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2000, **39** (1): 20-31
- 27 李莲芳, 曾希柏, 李国学, 梅旭荣. 北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价[J]. 环境科学学报, 2007, **27** (2): 289-297 [Li LF, Zeng XB, Li GX, Mei XR. Heavy metal pollution of Wenyu River sediment and its risk assessment [J]. *Acat Sci Circumst*, 2007, **27** (2): 289-297]
- 28 李梁, 胡小贞, 刘娉婷, 周北海, 金相灿. 滇池外海底泥重金属污染分布特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2010, **30** (增): 46-51 [Li L, Hu XZ, Liu PT, Zhou BH, Jin XC. Heavy metals distribution characteristics and potential ecological risk evaluation in the sediment of outer area of Lake Dianchi [J]. *China Environ Sci*, 2010, **30** (Suppl): 46-51]
- 29 马秀平, 井维鑫, 王茜, 李国保, 王兰, 李晓敏, 郭瑞雪. 丹河水系表层沉积物重金属污染及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29** (6): 1180-1186 [Ma XP, Jing WX, Wang Q, Li GB, Wang L, Li XM, Guo RX. Heavy metal pollution in the surface sediment of Dan River and its ecological risk assessment [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2010, **29** (6): 1180-1186]
- 30 Yu KC, Tsai LJ, Chen SH, Ho ST. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments [J]. *Water Res*, 2001, **35** (17): 4086-4094
- 31 Mora S, Sheikholeslami MR, Wyse E, Azemard S, Cassi R. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea [J]. *Mar Pollut Bull*, 2004, **48** (1-2): 61-77
- 32 Szefer P, Skwarzec B. Distribution and possible sources of some elements in the sediment cores of the Southern Baltic [J]. *Mar Chem*, 1988, **23** (1-2): 109-129
- 33 Martin JM, Meybeck M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers [J]. *Mar Chem*, 1979, **7** (3): 173-206