

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.02.2014060601

黄华伟,朱崇岭,任源.龙塘镇电子垃圾拆解区土壤和河流底泥重金属赋存形态及生态风险[J].环境化学,2015,34(2):254-261
HUANG Huawei, ZHU Chongling, REN Yuan. Speciation and potential ecological risk of heavy metals in the soils and river sediments of the E-waste recycling region of Longtang Town[J].Environmental Chemistry,2015,34(2):254-261

龙塘镇电子垃圾拆解区土壤和河流底泥 重金属赋存形态及生态风险*

黄华伟¹ 朱崇岭¹ 任 源^{1,2**}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州, 510006)

摘 要 龙塘镇是珠三角电子垃圾拆解区之一,采用 AAS 方法对该地土壤和河流底泥沉积物中 5 种重金属 (Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb) 含量进行测定分析,结果显示周围农田土壤中 Cd 含量是《国家土壤质量标准》二级标准的 3 倍左右,是广东省土壤背景值的 20 倍左右;拆解区土壤 Cd 超标最为严重,最高达 5.67 倍,超过广东省土壤背景值达 36.17 倍;拆解区下游 0—1500 m 河流底泥中 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 含量大幅增加且部分金属超标,Cd 在 0—40 cm 深度内含量总体逐渐降低,仍远超背景值,Cu 含量采样深度内递减规律最显著且在 0—10 cm 内含量超标,Cr、Zn 和 Pb 除部分点位在表层积累较多外,其余与背景值相差不大且未超标.采用 BCR (the Community Bureau of Reference) 法提取重金属不同形态可知,底泥中 Cd 主要以弱酸溶态和可还原态为主,Cu 主要以可氧化态存在,Cr 主要以残渣态存在,而 Zn 和 Pb 则以可还原态为主;其中 Cd 的可提取态比例较高(>60%),容易释放出来形成“二次污染”.潜在生态风险结果表明,河流底泥中 Cd 生态危害程度属于极强($E_i > 320$);其他金属 Cr、Cu、Zn 和 Pb 危害风险程度属于轻微($E_i < 40$);金属 Cd 对整个 RI 值贡献最大(>88%),应重点加强对 Cd 污染的防控.

关键词 电子垃圾, 土壤/底泥, 重金属, 赋存形态, 生态风险.

Speciation and potential ecological risk of heavy metals in the soils and river sediments of the E-waste recycling region of Longtang Town

HUANG Huawei¹ ZHU Chongling¹ REN Yuan^{1,2**}

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, 510006, China;

2. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: Longtang Town is one of the E-waste recycling regions in Pearl River Delta. The concentrations of five heavy metals (Cd, Cr, Cu, Zn, and Pb) in the soils and river sediments of this region were determined with AAS method. The results showed that the concentrations of Cd in the farm land soils nearby the region were nearly 20 times higher than the background value of soil in Guangdong province, and 3 times higher than the Secondary Standard of National Soil Quality of China. The concentrations of Cd in the soils of recycling region were 5.67 times higher than the criteria, while Cd was 36.17 times higher than that of the background value of Guangdong Province soil. The concentrations of Cd, Cr, Cu, Zn, and Pb in the 0—1500 m downstream of the river sediments had an obvious increase and some metals were above the standard. The contents of Cd decreased gradually in the depth of 0—40 cm but were above the standard. The concentrations of Cu in sediment decreased sharply with the sampling depth and were above the standard in the depth of

2014 年 6 月 6 日收稿.

* 国家自然科学基金 (51178190); 国家自然科学基金重点项目 (21037001); 教育部留学回国人员基金项目及广州市科技计划项目 (2013J4100107) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 020-39380588; E-mail: ceyren@scut.edu.cn

0—10 cm. Cr, Zn and Pb were enriched in the surface soil at some sampling sites, but the other sites the concentrations were similar to the background values. BCR (the Community Bureau of Reference) four-step sequential extraction method was used to examine the speciation of the heavy metals in the sediments. The results show that Cd mainly exist in the acid extractable fraction and reduced fractions; Cu mainly exist in the oxidized fraction; Cr mainly exist in the residual fraction; Zn and Pb mainly exist in the reduced fraction. In particular, the content of the extraction fraction of Cd was more than 60% of the total content, which have higher possibility to produce secondary pollution. Evaluation on the potential of ecological risk of the river sediments indicate that the E_i of Cd is greater than 320 which shows considerably serious risk. The ecological risks of other heavy metals are relatively low. The contribution of Cd to the whole RI is over 88%, and is the greatest among the tested heavy metals.

Keywords: E-waste, soils/sediments, heavy metals, speciation, ecological risk.

土壤中重金属的污染因其隐蔽性、累积性和危害的不可逆转性,会对生态环境产生严重的威胁.它不仅使土壤肥力退化,降低农作物产量和品质,而且会引发水体的污染,并通过食物链危害人类的生命和健康.Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 的金属特性使得其在电子元件、化工产品中得到大量的应用,而 Cd、Cu 和 Pb 金属在人和动植物内大量积累具有较大的生物毒性,有关其在环境中的含量和赋存形态也越来越受到人们的关注.柴世伟等^[1]研究发现广州市郊区农业土壤中,Cd、Cr、Cu、Zn、Pb 和 Hg 元素的平均含量都已超过广东省土壤背景值和全国土壤背景值,其中以 Hg 和 Cd 的污染指数最大,Pb 和 Zn 次之;但 Cd 的有效性系数最高,具有最强的活性,最易于被植物吸收,而 Hg 元素的有效性系数最低.

电子废物,俗称电子垃圾,在珠三角地区以作坊式拆解方式为主,采用熔融,酸浸泡以及焚烧方式回收贵金属和塑料,而大量无法回收的电子废料和处理残渣则被随意倾倒在露天田地、河边或直接焚烧,焚烧过程中会释放出大量有害气体,如二噁英、呋喃、多氯联苯等致癌物质,而重金属随着水流直接进入河流或随大气沉降进入到当地的水体和土壤中,造成拆解区周围农田和河流中重金属大量积累.林文杰等^[2]对广东汕头贵屿镇电子垃圾回收场农田土壤中重金属测定发现 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 的平均含量分别是 54.1—57.1、278—320、93.5—116、382—415、46.2—68.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,分别是《国家土壤环境质量标准》二级标准的 190、1.28、2.32、1.66 和 0.32 倍.Luo 等^[3]对龙塘镇电子垃圾焚烧地土壤中 Cd、Cr、Cu、Zn、Ni 和 Pb 等重金属含量进行测定,其平均含量分别为 17.1、68.9、11140、3690、60.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 4500 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中 Cd 和 Cu 含量远超国家土壤背景水平.而 Liu 等^[4]对龙塘镇拆解地周围农田土壤重金属测定发现,其中 Cu、Zn、Cr、Pb 和 Cd 含量分别为 64.3、89.8、59.1、79.2、0.41 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,部分重金属也超出国家允许的农田土壤重金属含量水平.虽然有关电子垃圾拆解区及其周边土壤重金属污染状况的研究已经有所报道,但对于河流底泥沉积物中不同深度重金属沉积规律的研究却不多.

关于重金属形态的分类方法有很多,目前国内外应用较广的分析方法主要是 Tessier 法^[5]和 BCR 法^[6].BCR 法是在 Tessier 法的基础上由欧共体标准局提出,经过不断试验和改进形成,提取步骤相对较少,结果可比性和再现性都较前者有显著的提高^[7].

本研究采用改进的 BCR 四步提取方法对广东清远龙塘镇电子垃圾拆解区域的土壤和龙塘河底泥沉积物中不同深度 5 种重金属(Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb)进行提取测定,了解其重金属污染现状;通过对不同深度各种重金属含量的测定分析其在底泥中的沉积变化规律;采用潜在生态危害指数法对研究区域土壤中的重金属可能造成的危害进行生态风险评价,以期为该区域重金属的污染修复提供相关的参考.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与预处理

土壤样品于 2013 年 3 月在清远市龙塘镇拆解区以及周围农田进行采集(图 1).土壤样品通过网格线法布点并采集 0—20 cm 深的土样,混匀,保存于密封塑料袋中,每个采样区域采集至少 5 个点;底泥样品在龙塘河中用重力柱状采样器采集 0—40 cm 底泥沉积物,密封保存于聚乙烯管中,每个采样点取

3 个样品.采样器型号为 XDB0205,规格尺寸 55 mm×1000 mm,北京新地标土壤设备有限公司生产.

将采集到的土壤均匀平铺,置于阴凉通风处自然风干,除去里面的石块、树枝等杂物,研磨后过 100 目尼龙筛,置于-20 ℃冰箱中冷藏待测.采样管中的底泥样品从顶端开始每隔 10 cm 截断取样,分别为 0、10、20、30、40 cm,然后将其在阴凉处自然晾干,研磨,过 100 目筛,保存在-20 ℃条件下待测.其中农田 1#、农田 2#为距离拆解区域约 500 m 处农田土壤样本;拆解区 1#、拆解区 2#为拆解区内土壤样本;底泥背景值取自于拆解区河流上游 500 m 处 0—40 cm 深度的底泥;1、2、3 点取自于拆解区河流下游 500 m、1000 m 及 1500 m 处 0—40 cm 深度的底泥.



图 1 采样区域布点示意图

Fig.1 The geographical location of sampling area

1.2 样品分析

样品中的重金属采用改进的 BCR 四步连续提取法进行提取^[8],重金属形态分为弱酸溶态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)等 4 种形态,重金属总量为 4 种形态含量之和.重金属中 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 含量采用 TAS-986 型石墨炉原子吸收分光光度计(AAS)进行测定,测定前所有样品须用 0.45 μm 滤膜进行过滤,以防堵塞仪器管路.

实验试剂均为优级纯或分析纯,实验用水为超纯水.实验过程中所用玻璃容器、器皿等均用 10%硝酸浸泡 24 h 以上,并用超纯水洗净,烘干,以备使用.在提取和测定过程中,为保证实验数据的准确性,每批样品均抽出 5 个作 3 次平行实验,各重金属测定的相对平均标准偏差均小于 10%;标准物质元素总量回收率范围为 89.7%—110.3%.

1.3 重金属污染评价方法

目前土壤重金属污染评价方法众多^[9-12],如单因子指数评价法、内梅罗综合污染指数法、污染负荷指数法、地积累指数法、潜在生态危害指数法以及基于 GIS 的地统计评价法等,各种评价方法都有其适用范围、评价目的、优点以及不足.根据本课题研究的需要,采用当前国内外普遍使用的潜在生态危害指数法(Risk Index, RI)^[13]对研究区域底泥沉积物中重金属的生态风险进行评价.潜在生态危害指数 RI 的具体计算方法如下:

$$RI = \sum E_i = \sum [T_i(C_s^i / C_n^i)]$$

(1)

式中, C_s^i 为表层沉积物中重金属*i*的实测含量; C_n^i 为重金属*i*的参比值,一般以国家环境标准值作为参比值,本文采用中国浅海沉积物元素背景值^[14]; T_i 为重金属*i*的毒性系数,根据该种重金属的毒性水平及水体对其污染的敏感性确定; E_i 即为重金属*i*的潜在生态危害系数.其中 Cu、Pb、Zn、Cd 和 Cr 5 种重金属的生物毒性系数、参比值和评价标准如表 1 和表 2 所示.

表 1 重金属的参比值 C_n 和生物毒性系数 T_i ^[15]

元素	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr
C_n	15	20	65	0.065	61
T_i	5	5	1	30	2

表 2 生态危害系数、指数与危害程度分级^[15]

Table 2 Ecological risk coefficient, risk index and classification of risk intensity		
E_i	RI	生态危害程度
<40	<150	轻微
40—80	150—300	中等
80—160	300—600	强
160—320	≥ 600	很强
≥ 320		极强

2 结果与讨论

2.1 土壤中重金属的含量水平分析

对清远市龙塘镇所取土壤样本中重金属进行分析,分别对 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 等 5 种重金属各个形态和总量进行分析测定.由表 3 中数据可知,清远龙塘镇电子垃圾拆解区周围农田和拆解区的土壤相比《国家土壤质量标准》二级标准,Cd 含量均超过 $0.30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的标准水平,其中农田土壤中 Cd 含量超标 3 倍左右,超过广东省土壤背景值 20 倍左右,拆解区土壤 Cd 含量超标最高达 5.67 倍,是广东省土壤背景值的 36.17 倍,说明该区域附近土壤已经受到严重的 Cd 污染;拆解区内土壤中 Cu 含量有部分超标,其余点位 Cu 含量都在国家土壤质量允许范围内,其他金属如 Cr、Zn 和 Pb 都在《国家土壤质量标准》二级标准重金属含量允许范围内,但相比于广东省土壤重金属背景值,拆解区内的土壤中 Cd、Cu 和 Zn 均高于背景值.由此可见电子垃圾的不合理拆解回收过程已经使该区域的土壤特性发生改变,部分金属含量大幅增加,其中 Cd 污染程度最为严重.

分析以上重金属在拆解区含量严重超标的原因有以下几种:一是电容器、线路板等电子元件中含有大量的重金属 Cd、Cu 和 Zn,在人工拆解、熔融过程中会出现泄漏,污染周围的水体和土壤;二是在金属提取过程中清洗拆解元件产生大量的含 Cd、Cu 废水,排放到水体中会污染河流周围的农田,在农作物中大量富集,从而降低农产品的品质和产量;三是重金属中如 Cd 迁移性比较高,很容易在水体和土壤中迁移转化,释放到环境中被植物所吸收进入食物链,造成重金属的“二次污染”现象,对周围生态环境产生严重的危害.有研究表明土壤中的有机质具有大量的官能团,对 Cd 等重金属离子的吸附能力远远高于其他矿物胶体,有机质分解形成的小分子有机酸、腐殖酸等可与金属结合形成稳定的络合物,从而降低 Cd 的活性^[16],因此可考虑向受污染农田施用有机肥来降低 Cd 的迁移转化活性.罗勇等^[17]对清远龙塘镇电子垃圾焚烧迹地重金属 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 测定的平均含量分别为 10.3 、 6.3 、 1851 、 1016 、 $1715\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与之相比,本研究得到的重金属含量较低,但重金属的含量特征基本一致,这是因为电子垃圾焚烧迹地重金属遗漏、富集要远高于农田及周围土壤中重金属的沉降、迁移转化.此外,农田中的重金属也是其他区域更高浓度重金属迁移、沉降等作用的结果,与人体的健康关系更为密切.

表 3 土壤中 5 种重金属元素总量分布($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 3 The total concentration of five heavy metals in soils($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
研究区	Cd	Cr	Cu	Zn	Pb
国家土壤质量环境二级标准	0.30	150	50	200	250
广东省土壤重金属背景值	0.047	36.34	15.81	53.07	36.34
农田 1 [#]	0.90	20.33	15.28	33.76	11.61
农田 2 [#]	1.07	18.03	13.02	36.58	17.38
拆解区 1 [#]	1.70	25.55	65.43	74.67	32.57
拆解区 2 [#]	1.27	23.24	45.92	80.57	28.77

注:土壤重金属背景值为广东省表层(A 层)土壤金属含量几何平均值^[18].

2.2 河道底泥中重金属的含量与分布

对清远龙塘镇拆解区周围河流龙塘河上、中、下游底泥进行取样分析,测定 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 5 种

重金属在河流不同流域和深度的分布情况,结果见图 2.由图 2 结果可以看出,相比于上游重金属背景水平,下游的河流底泥表层已经受到重金属不同程度地污染,下游河流底泥中 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 含量都有大幅增加,其中在采样区内 Cd 含量为 0.41—1.92 mg·kg⁻¹,是上游背景值的 2—3 倍,最高值可达 10 倍,且距拆解区域越近,其值越大,这与 Cd 元素较容易迁移转化的特性有关.因为 Cd 会与土壤中的低分子有机酸及各种氨基酸发生络合反应形成可溶性络合物,提高了 Cd 的生物有效性^[19].对于 Cr 元素来说,在拆解区下游 500—1500 m 的范围内,其表层底泥的 Cr 含量由 40.62 mg·kg⁻¹降低到 24.11 mg·kg⁻¹,这是因为河流中的重金属一方面随着水体流动不断地沉降,进入到水体底泥当中,另一方面被上游的水流不断稀释进入水体中,造成下游表层重金属沉积量减少.同样,Zn 和 Pb 等元素也呈现出类似的规律,底泥中重金属的含量随着水流方向不同程度地降低,与广东省土壤重金属背景值相比较,部分值仍高于背景值.

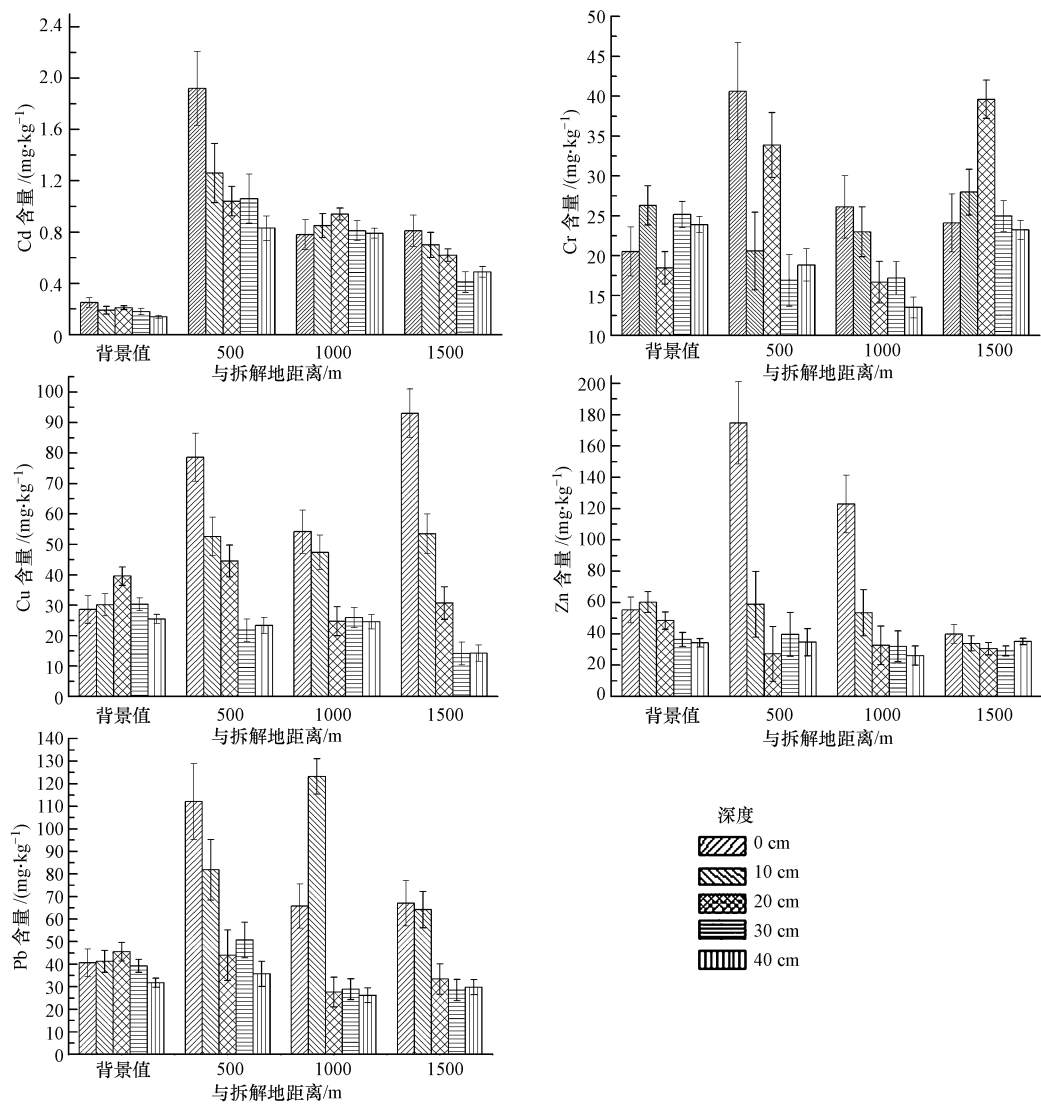


图 2 底泥沉积物中不同深度重金属的分布

Fig.2 The distribution of five heavy metals in different depths of sediments

在垂直方向上,对于 Cd 元素来说,在 500 m、1000 m 以及 1500 m 采样点处,其含量在 0—40 cm 深度范围内总体呈现逐渐降低的趋势,但含量仍显著超过上游底泥金属背景值;而元素 Cr 则在 500 m 处在表层和 20 cm 处含量较高,1000 m 处 0—40 cm 深度范围内含量总体上逐渐降低,而在 1500 m 处则在 20 cm 深度积累最高,其余与背景值相差不大;Cu 元素含量在 500 m、1000 m 以及 1500 m 点采样深度范围内递减规律最为显著,0—10 cm 范围内积累最多;而 Zn 在 500 m 和 1000 m 处底泥表层积累较大,远

超上游背景值,在 1500 m 处则与背景值相差不大.Pb 在 500 m、1000 m 以及 1500 m 采样点深度在 0—10 cm 范围内积累比较多,10 cm 以下基本随着深度的增加逐渐减少.随着底泥深度的增加,由于土壤中的胶体颗粒对不同金属离子的吸附能力不尽相同,使得重金属之间呈现出不太一致的迁移转化规律.这是因为底泥采样点水体的 pH 值在 5.5—6.0 之间,而 Cd 元素在偏酸性条件下相较于其他金属离子其迁移能力更强,在同样的时间内相比于 Zn 和 Pb 其相应的迁移深度也比较远,这是由于低 pH 值条件下会有更多的 H^+ 和 Cd^{2+} 竞争吸附点位, Cd^{2+} 的一级水解常数减小,使土壤对 Cd 的吸附减少,相应游离态的 Cd 增加,而在相同条件下的 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 水解相较于 Cd^{2+} 较弱^[20].总体来说,以上几种重金属在底泥中主要集中在 0—20 cm 深度范围内,其含量远高于 20 cm 以下深度,因此要注意防止表层范围内的底泥在扰动或水流冲刷过程中重金属的“再释放”而引起的二次污染,在酸性条件下,重金属对水体或周围环境造成的危害更大^[21].

2.3 底泥中重金属的形态分布及生物有效性分析

不同形态的重金属存在形式对生态环境的潜在危害程度不同,根据 BCR 四步提取方法,分为弱酸溶态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)等 4 种形态,其中将 F1、F2、F3 等 3 种形态统称为可提取态,可提取态在总量中所占比例越高,越容易从底泥中释放出来而被生物所利用,其生物有效性越大.而残渣态性质稳定,很难被生物所利用,对环境影响较小.在本实验研究过程中测定了上述河流不同区域底泥样品 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 等 5 种重金属各种形态的含量分布,结果如图 3 所示.

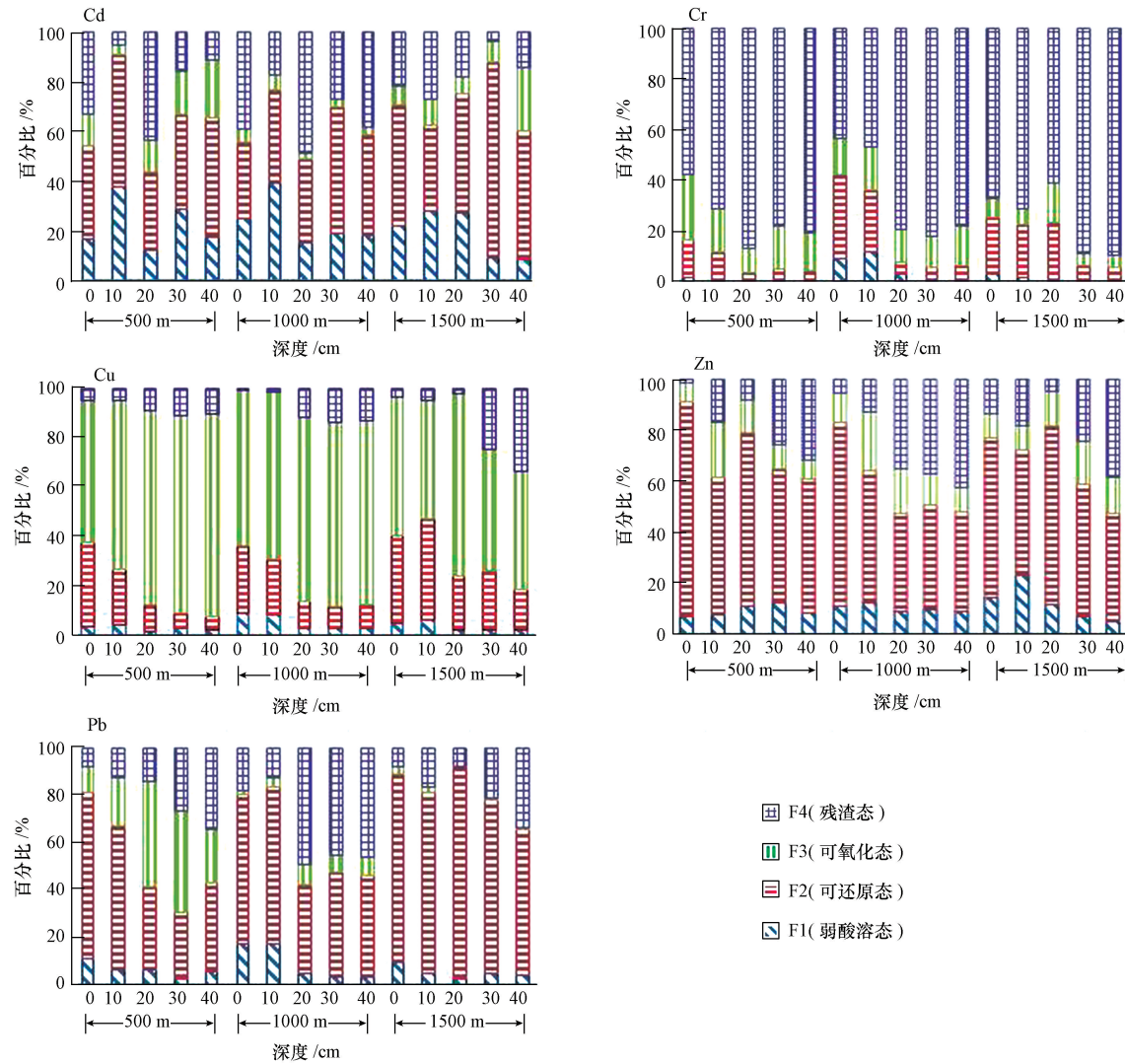


图 3 不同深度底泥沉积物中重金属形态分布

Fig.3 Speciation of heavy metals in different depths of sediments

由图 3 可知,不同元素在同一个采样点中的形态分布情况不同,同样,相同元素在 3 个采样点中的形态分布也具有差异性.在研究区内,总体上 Cd 元素在同一点不同深度的可提取态超过 60%,主要以弱酸溶态和可还原态存在为主,说明 Cd 元素在该区域具有很大的迁移转化风险,很容易从沉积物中“解吸”出来,表现出生物活性,可被水生生物吸收富集,最终进入食物链危害人类健康.Cr 元素在研究区含量在背景值范围内且主要是以残渣态形式存在(47.6%—89.2%),包含在沉积物原生矿物和次生硅酸盐矿物晶格中,性质稳定,很难释放出来被生物所利用;金属 Cu 主要以可氧化态存在,在表层沉积物中可能被氧化从而释放出来,对环境存在潜在生物有效性.而 Zn 和 Pb 则以可还原态为主,主要通过吸附或共沉淀作用积累下来^[22],当底泥沉积物处于厌氧条件下容易发生“解吸”现象再次释放到水体中被水生生物利用,危害生态环境.总体来说,金属 Cd、Cu、Zn 和 Pb 的生物有效性较高,容易重新释放到环境中引起二次污染;而 Cr 的生物有效性较低,对周围环境的潜在生态风险影响较小.

2.4 重金属生态风险评价

为评价研究区域的重金属对当地的生态环境产生的潜在危害,采用 Hakanson 提出的潜在生态危害指数法进行生态风险评价.根据式(1)计算出研究区域沉积物中重金属的 E_i 和 RI 值,结果如表 4 所示.

表 4 不同深度底泥沉积物中重金属的 E_i 和 RI 值
Table 4 E_i and RI values of heavy metals in different depths of sediments

采样点		E_i					RI
距离	深度	Cd	Cr	Cu	Zn	Pb	
背景点	0 cm	115.38	0.67	9.52	0.85	10.16	136.59
	10 cm	87.69	0.86	10.05	0.93	10.32	109.85
	20 cm	96.92	0.61	13.18	0.75	11.38	122.83
	30 cm	83.08	0.82	10.09	0.56	9.81	104.37
	40 cm	64.62	0.78	8.50	0.53	7.95	82.37
500 m	0 cm	886.15	1.33	26.19	2.69	28.02	944.38
	10 cm	581.54	0.67	17.53	0.90	20.46	621.11
	20 cm	480.00	1.11	14.84	0.42	10.99	507.36
	30 cm	489.23	0.55	7.26	0.61	12.67	510.33
	40 cm	383.08	0.62	7.78	0.53	8.92	400.93
1000 m	0 cm	360.00	0.86	18.05	1.89	16.43	397.23
	10 cm	392.31	0.75	15.79	0.82	30.82	440.49
	20 cm	433.85	0.55	8.24	0.50	6.91	450.04
	30 cm	373.85	0.56	8.65	0.49	7.23	390.78
	40 cm	364.62	0.44	8.19	0.40	6.55	380.21
1500 m	0 cm	373.85	0.79	31.00	0.61	16.76	423.01
	10 cm	323.08	0.92	17.83	0.52	16.04	358.38
	20 cm	286.15	1.30	10.24	0.47	8.35	306.51
	30 cm	189.23	0.82	4.71	0.45	7.13	202.34
	40 cm	226.15	0.76	4.76	0.54	7.46	239.67

参考 E_i 值的表 1 标准可知,Cd 的生态危害风险程度在研究区域采样点 500 m 和 1000 m 处属于极强($E_i>320$),在垂直方向上不同深度虽有所差异,但风险指数 E_i 值仍属于极强,在拆解区河流下游 1500 m 处底泥沉积物中 Cd 风险指数范围 189.23—373.85,危害风险程度在很强和极强之间,说明该区域河流底泥沉积物在横向和纵向上都已经受到严重的 Cd 污染,具有极强的生态危害风险可能;金属 Cr、Cu、Zn 和 Pb 危害风险程度属于轻微($E_i<40$),其中 Cu 和 Pb 风险指数值 E_i 相较于 Cr 和 Zn 略高.以多元素潜在生态风险指数 RI 进行评价,清远龙塘镇拆解区河流底泥沉积物中重金属生态风险在下游 1000 m 范围内属于强或很强.在下游 1500 m 处 0—20 cm 内仍属于强,20—40 cm 深度内危害程度属于中等.5 种重金属中,由于在当地底泥沉积物中 Cd 含量水平远远高于土壤背景值且 Cd 的毒性响应系数高于其他几种金属,故其对 RI 值的贡献最大,超过 88%,因此有关部门应重点加强对 Cd 污染的防治,降低其向环境中释放的风险,从而保护当地居民的健康.比较各采样点不同深度的 RI 值可知,总体上随着深度的增加,RI 值逐渐降低,说明底泥中的重金属在不断沉积过程中,重金属产生的生态风险逐渐降低,危害程度也不断地减小.

3 结论

(1)与《国家土壤质量标准》二级标准相比,清远龙塘镇电子垃圾拆解区内的土壤和周围农田已经受到严重的 Cd 污染,其中农田土壤中 Cd 含量超标 3 倍左右,超过广东省土壤背景值 20 倍左右,拆解区土壤 Cd 含量超标最高达 5.67 倍,是广东省土壤背景值的 36.17 倍;另外采样点中除个别点 Cu 超标外,其余重金属则未超标。

(2)拆解区下游河流底泥中的重金属 Cd、Cr、Cu、Zn 和 Pb 在 0—1500 m 内总体逐渐降低,Cd 在 0—40 cm 内含量总体逐渐降低,但远超背景值,Cu 含量采样深度内递减规律最显著且在 0—10 cm 内含量超标,Cr、Zn 和 Pb 除部分点位在表层积累较多外,其余与背景值相差不大且未超标。

(3)拆解区下游河流底泥中 Cd 主要以弱酸溶态和可还原态存在,Cu 主要以可氧化态存在,Cr 主要以残渣态存在,Zn 和 Pb 以可还原态为主;其中 Cd 的可提取态比例较高(>60%),易造成“二次污染”。

(4)潜在生态风险结果表明,拆解区下游河流底泥已经受到严重的重金属污染,各金属生态危害中 Cd 危害程度属于极强($E_i>320$),Cr、Cu、Zn 和 Pb 危害风险程度属于轻微($E_i<40$);金属 Cd 对整个潜在生态风险指数 RI 贡献值最大(>88%),应重点加强对 Cd 污染的防控。

参 考 文 献

- [1] 柴世伟,温琰茂,张云霓,等. 广州市郊区农业土壤重金属含量特征[J]. 中国环境科学, 2003, 23(6): 592-596
- [2] 林文杰,吴荣华,郑泽纯,等. 贵屿电子垃圾处理对河流底泥及土壤重金属污染[J]. 生态环境学报, 2011, 20(1): 160-163
- [3] Luo C L, Liu C P, Wang Y, et al. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 481-490
- [4] Liu M, Huang B, Bi X H, et al. Heavy metals and organic compounds contamination in soil from an e-waste region in South China [J]. Environmental Science-Processes & Impacts, 2013, 15(5): 919-929
- [5] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851
- [6] Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51(1/4): 135-151
- [7] 王亚平,黄毅,王苏明,等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 728-734
- [8] Cuong D T, Obbard J P. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure [J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(8): 1335-1346
- [9] Vreca P, Dolenec T. Geochemical estimation of copper contamination in the healing mud from Makirina Bay, central Adriatic [J]. Environment international, 2005, 31(1): 53-61
- [10] 张鑫,周涛发,杨西飞,等. 河流沉积物重金属污染评价方法比较研究[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2006, 28(11): 1419-1423
- [11] Loska K, Wiechula D. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir [J]. Chemosphere, 2003, 51(8): 723-733
- [12] Zheng Q X, Shi J N, Xian G T, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(2): 112-115
- [13] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001
- [14] 赵一阳,鄢明才. 中国浅海沉积物化学元素丰度[J]. 中国科学: B 辑, 1993, 23(10): 1084-1090
- [15] 徐争启,倪师军,庾先国,等. 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
- [16] 赵中秋,朱永官,蔡运龙. 镉在土壤-植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 282-286
- [17] 罗勇,余晓华,杨中艺,等. 电子废物不当处置的重金属污染及其环境风险评价 I. 电子废物焚烧迹地的重金属污染[J]. 生态毒理学报, 2008(1): 34-41
- [18] 张山岭,杨国义,罗薇,等. 广东省土壤无机元素背景值的变化趋势研究 ①[J]. 土壤, 2012, 44(6): 1009-1014
- [19] 华路,白玲玉. 有机肥-镉-锌交互作用对土壤镉锌形态和小麦生长的影响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(4): 346-350
- [20] 王洋,刘景双,王金达,等. 土壤 pH 值对冻融黑土重金属 Cd 赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 574-578
- [21] Shu W S, Ye Z H, Lan C Y, et al. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility [J]. Environment International, 2001, 26(5): 389-394
- [22] Singh A K, Hasnain S I, Banerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River — a tributary of the lower Ganga, India [J]. Environmental Geology, 1999, 39(1): 90-98