

引滦入津工程黎河河道表层沉积物 重金属形态及风险分析

周潮晖, 张庆强, 杜乔乔, 傅建文, 王立亚

(天津市水文水资源勘测管理中心, 天津 300061)

摘要: 对引滦入津工程黎河段表层沉积物和两岸尾矿中重金属特征进行研究。结果表明:受两岸尾矿砂影响,黎河河道表层沉积物的矿物组成及重金属特征与尾矿砂相一致,重金属含量依次为 $Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Cd$ 。重金属形态分析表明:Fe、Mn、Cu、Zn 残渣态占绝对优势,Pb 以可交换态和残渣态为主,Cd 仅有可交换态和碳酸盐结合态。采用风险评价准则法(RAC)和平均沉积物质量基准系数法(SQG-Q)评价,结果均表明表层沉积物中Pb和Cd对环境具有非常高风险,其潜在的毒性风险应引起重视。

关键词: 重金属; 形态分析; 风险评价; 引滦入津工程

中图分类号:X522

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2016)02-0103-05

Form and risk analysis on heavy metal of sediment on surface of Lihe river for Luanhe – Tianjin water diversion project

ZHOU Chaohui, ZHANG Qingqiang, DU Qiaoqiao, FU Jianwen, WANG Liya

(Tianjin Survey and Management Center of Hydrology and Water Resources, Tianjin 300061, China)

Abstract: The paper studied sediment on surface and heavy metal in iron ore tailings on both sides of Lihe river. The results show that the mineral component of surface sediments and the feature of heavy metal are consistent with the tailings, the total content of heavy metal is $Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Cd$. Speciation analysis showed that the residue states of Fe, Mn, Cu, Zn occupy an absolute advantage. Pb mainly exists in exchangeable form and residual form. Cd only has exchangeable form and carbonate form. The assessment adopted risk assessment code(RAC) and mean sediment quality guideline quotient(SQG-Q). Results show that Pb and Cd in surface sediments have a very high risk to environment, and it is necessary to pay more attention to their potential toxicity risk.

Key words: heavy metal; speciation analysis; risk assessment; Luanhe – Tianjin water diversion project

1 研究背景

沉积物是水环境的重要组成部分,水中重金属主要存在于沉积物中。沉积物中金属污染物在一定外界条件下能重新进入水中,产生二次污染,也可被水生生物吸收,通过食物链危害人体健康^[1-3]。重金属的赋存形态不同,它的迁移性、生物可利用性及毒性也不相同。形态分析能在一定程度上反映自然与人为作用对沉积物中金属的贡献,并能反映重金属的生物毒性;在受人为污染的沉积物中,重金属有效态的含量及释放风险明显增加^[4-6]。因此对沉积

物中重金属形态组成的分析,不仅能有效识别重金属的人为污染情况,而且能在一定程度上评估重金属的潜在生态风险^[7]。

有研究表明,金属矿产采选所产生的固体废弃物和废水不仅对周边土壤环境质量构成危害,而且对当地河流生态系统也会产生严重影响^[8]。引滦入津工程是天津市重要的饮用水水源地,而黎河是引滦唯一调水河道。由于黎河流域蕴藏丰富的铁矿资源,沿线建有大量的铁矿采选和炼钢企业,数百万方铁矿采选尾矿堆积在黎河两岸,主要集中在引滦隧洞出口下3 km至骆各庄村之间,尾矿随着降水和

收稿日期:2015-11-19; 修回日期:2015-12-26

作者简介:周潮晖(1972-),男,浙江丽水人,高级工程师,主要从事水环境保护工作。

通讯作者:张庆强(1982-),男,河北青县人,工程师,主要从事水环境监测工作。

大风进入黎河,使得黎河河道下游淤积严重并对引滦调水水质造成影响。本文通过采集黎河两岸尾矿砂、河道表层沉积物,研究重金属含量及赋存形态特征,并采用风险评价准则(RAC)和平均沉积物质量基准系数法(SQG-Q)探讨重金属污染程度、生物可利用性及潜在生态风险。为引滦工程水环境保护、污染防治及供水安全措施的制定提供依据。

2 材料与方法

2.1 样品采集及分析方法

引滦工程隧洞出黎河河床中主要是鹅卵石,至铁矿尾砂堆积区河床中出现细砂状表层沉积物,越往下游细砂状沉积物越厚,至黎河口(黎河桥断面)堆积深度大于 60 cm。2014 年 5 月,根据黎河河床中沉积物及两岸铁矿采选尾矿堆积分布特点,在黎河输水河道选取两个表层沉积物采样点,分别是黎河大桥、黎河桥,采用抓斗式底质采样器按河床横断面采样,每个横断面分设左、中、右 3 个点,采样厚度约 10 cm,样品进行等量混合。铁矿尾砂在黎河隧洞出口下 3 km 至黎河大桥河道两岸 50 m 范围内堆场随机采样 8 个点,每个样品大约 1 kg,采集后混合(图 1)。样品自然风干,采用四分法缩分至 1 kg 左右,使用尼龙材质网筛 200 目过筛,转入聚乙烯瓶备用。

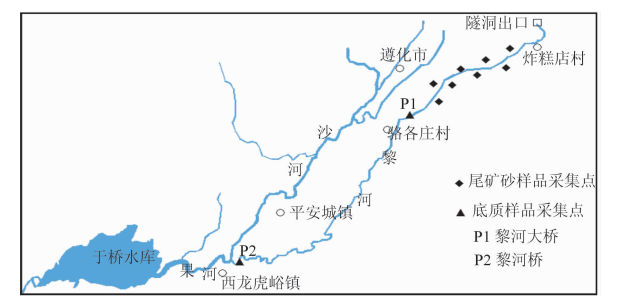


图 1 引滦输水工程黎河沿线示意图

土壤重金属总量采用微波消解法^[9]。金属形态采用 Tessier 多级连续提取法^[10],逐级提取可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣。重金属元素检测采用石墨炉原子吸收分光光度计(美国 PerKinElmer 公司 AA800 型)测定,矿物结构分析采用 EXPLORER X-射线衍射仪。

2.2 风险评价准则及评价标准

风险评价准则(RAC)是基于沉积物中重金属的不同存在形态对其有不同的结合力而提出的^[11]。该准则将可交换态和碳酸盐结合态视为重金属的有效部分,通过计算这两部分占重金属总量的比例来评价

沉积物中重金属的有效性,即可利用性,进而对其环境风险进行评价。为了对环境风险进行定量评价,风险评价准则(RAC)将重金属中可交换态和碳酸盐结合态所占比例分为 5 个等级,其分类见表 1。

表 1 风险评价标准

风险等级	可交换态和碳酸盐结合态在 重金属中所占比例/%
无风险	< 1
低风险	1 ~ 10
中等风险	11 ~ 30
高风险	31 ~ 50
非常高风险	> 50

2.3 基于平均沉积物质量基准系数法重金属生态风险分析

在生态风险评价中,平均沉积物质量基准系数法(SQG-Q)综合考虑了各种污染因素,具有较高的可信性和可接受的不确定性水平,根据 SQG-Q 系数,可对选定的沉积物区域进行生态风险评价。若 $SQG \leq 0.1$,表示该区域未受到重金属污染影响,具有最低的潜在不利生物毒性效应;若 $0.1 < SQG - Q < 1.0$,则表示存在中等程度的潜在不利生物毒性效应;若 $SQG - Q \geq 1.0$,则表示该区域存在非常高的潜在不利生物毒性效应。SQG-Q 计算公式为:

$$SQG - Q = \frac{\sum_{i=1}^n PEL - Q_i}{n} \quad (1)$$

$$PEL - Q_i = \frac{c_i}{PEL} \quad (2)$$

式中: $PEL - Q_i$ 为可能效应浓度系数; c_i 为每一种污染物的浓度; PEL 为每种污染物的可能效应浓度。

可能效应浓度/临界效应浓度(PEL/TEL)基准是从北美沉积物生物效应数据库(BEDS)中导出的(表 2)。采用 PEL/TEL 也可以对每种重金属的生物毒性进行判别。也就是说,当重金属浓度低于 TEL 时,表明生物毒性效应很少发生;当重金属浓度高于 PEL 时,表明生物毒性效应可能频繁发生;根据这一结果,可以迅速辨别具有潜在生物毒性风险的重金属种类和污染区域。

表 2 PEL/TEL 重金属基准值 mg/L

参数	Pb	Cd	Cu	Zn
PEL	112.2	4.20	108.2	271
TEL	30.2	0.68	18.7	124

3 结果与讨论

3.1 矿物组成

由表 3 尾矿砂、表层沉积物中矿物组分可知,尾矿砂、沉积物均以矿物颗粒为主,占总质量的 82.02% ~ 86.85%;粘粒占总质量的 13.15% ~

17.98%。河道下游沉积物中矿物颗粒含量大于上游,粘粒含量则相反。

在矿物颗粒中岩矿组分主要是硅酸盐、硅铝酸盐、碳酸盐类矿石,其中石英是主要成分,占矿物颗粒的 50% 左右。以 CaCO_3 为主要成分的方解石在下游沉积物中未检出,表明方解石在运移过程中被溶解。

表 3 尾矿砂、表层沉积物中矿物组分 %

样品	矿物颗粒	粘粒	矿物颗粒中岩矿组分					
			石英	钾长石	斜长石	方解石	角闪石	其他
尾矿砂	82.02	17.98	47.0	11.8	11.8	3.5	22.4	3.5
黎河大桥沉积物	83.20	16.80	55.6	12.2	11.1	2.2	11.1	7.8
黎河桥沉积物	86.85	13.15	53.0	9.4	17.6	0	17.6	2.4

3.2 重金属含量

由表 4 尾矿砂、沉积物重金属全量分析结果显示,尾矿砂、沉积物中 Fe、Mn 含量高,其中 Fe 含量在 41.2 ~ 50.7 g/kg,达到常量级;各样品中 Cu、Pb、Cd、Zn 元素含量相对接近。总体看,重金属含量河道上游高于下游,沉积物大于尾矿砂。

滦河流域水系沉积物中元素 Pb、Cd、Cu、Zn 的背景值分别为 48.20、0.059、15.81、44.43 mg/kg^[12],将测定结果与背景值比较,黎河表层沉积物中 Pb、Cd、Cu、Zn 均超过背景值;河道各金属元素的污染按照富集倍数大小排列依次为 Cd > Cu > Zn > Pb。Fe、Mn 元素未查到流域背景值,锰参考北京地区土壤元素背景值为 419 mg/kg^[13],表层沉积物中 Mn 元素含量远高于北京地区土壤元素背景值。

在研究期,黎河水体中总 Fe 含量均值为 12.54 mg/L,总 Mn 均值为 0.27 mg/L,分别是调水原水的 139 倍和 5.4 倍;水中 Cd、Cu 均小于检出限,Pb、Zn 满足 II 类水质要求。表层沉积物对水体重金属影响最大的是 Fe、Mn。

表 4 尾矿砂、表层沉积物重金属含量表 mg/kg

样品	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe
尾矿砂	780	30.1	83.3	0.23	48.8	48000
黎河大桥沉积物	697	51.1	97.6	0.25	54.0	50700
黎河桥沉积物	723	44.8	83.7	0.28	51.1	41200

3.3 重金属赋存形态

根据表层沉积物和铁矿尾砂中重金属总量和各形态的含量,得出重金属的质量分数。由图 2 表层

沉积物和铁矿尾砂中重金属各形态的含量比例来看,沉积物、尾矿砂中 Fe 的残渣占其总量的 90% 以上;其次为铁、锰氧化物结合态,占 5.2% ~ 8.9%;其他形态含量非常低。这种结构对水体影响最大的是铁、锰氧化物结合态,而在尾矿砂中铁、锰氧化物结合态含量和比例显著高于沉积物,表明尾矿砂进入水体后该形态部分铁溶出。Mn 的赋存形态分布为残渣态为主,占总质量的 68.5% ~ 76.0%;其次为碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态,分别占总质量的 11.9% ~ 14.5%、9.2% ~ 12.9%;其他形态含量较低。Mn 的碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态最易受到 pH 值的影响,当 pH 值降低时 Mn 元素易进入水体。Cu、Zn 元素赋存形态分布为残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 有机物结合态 > 可交换态,沉积物中 Cu 残渣质量分数大于尾矿砂,而铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态明显小于尾矿砂。Zn 属于两性活泼金属,不同 pH 值和氧化还原电位对其形态影响大,与尾矿砂比较,沉积物中残渣态、铁锰氧化物结合态占比升高,有机物结合态降低,可交换态变化不大。Pb 是唯一可交换态质量分数比残渣态高的元素,沉积物中可交换态、残渣态平均质量分数分别为 42.2% 和 37.4%,尾砂中沉积物中可交换态、残渣态平均质量分数分别为 44.0% 和 33.8%。其他形态含量为碳酸盐结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机物、硫化物结合态。Cd 只有两种赋存形式,即可交换态和碳酸盐结合态,两种形态基本各占 50% 左右,沉积物与尾矿砂各形态质量分数基本相同。由此可知黎河河道沉积物中 Cd 的活动性较强,易发生再迁移过程。

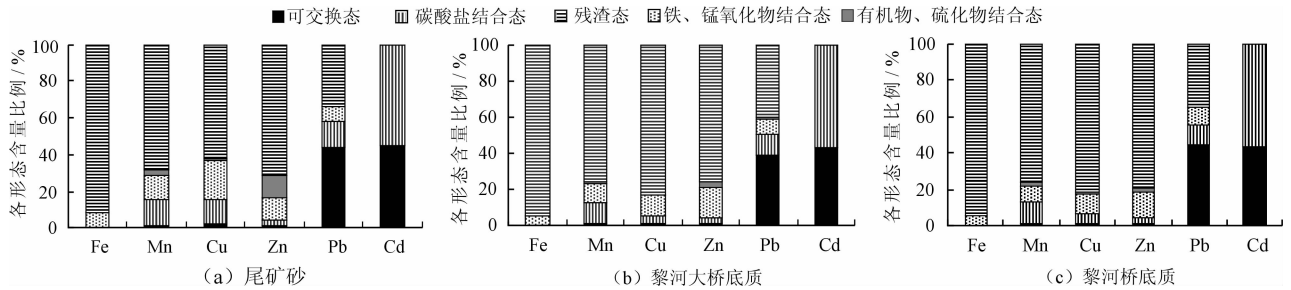


图2 黎河表层沉积物与尾矿砂中各重金属元素形态含量比例

由表5可知,铁矿尾砂中各种金属残渣态所占的质量分数低于黎河表层沉积物,而其他形态则高于表层沉积物。结合矿物组分及金属含量分析结果,可以判断黎河表层沉积物主要是两岸铁矿尾砂,尾砂进入水体后,受到水流冲刷、水体环境(pH值、氧化还原电位)的变化和微生物的作用,尾砂中更细小的粘粒和部分碳酸盐以悬浮物或溶解形式进入水体,随水流进入库区;而含重金属的矿物颗粒因密度较大在河床中沉淀下来。

表5 沉积物、尾矿砂中金属各形态组成比例 %					
样品	可交换	碳酸盐	铁、锰氧化物	有机物、硫	残渣
	离子态	结合态	结合态	化物结合态	态
尾矿砂	0.08	0.28	8.98	0.06	90.61
黎河大桥沉积物	0.07	0.20	5.33	0.03	94.37
黎河桥沉积物	0.09	0.25	5.56	0.04	94.07

3.4 重金属风险分析

基于风险评价准则的重金属风险分析对列入我国环境优先污染物黑名单的Pb、Cd、Cu、Zn进行风险评估,由表6可知,黎河河道表面沉积物重金属Cu、Zn有效态含量占该元素质量分数<10%,对环境的危害处于低风险状态;Pb有效态含量超过该元素质量分数的50%,Cd有效态达到100%,属于非常高风险。对于尾矿砂来说,Zn的有效态质量分数最低,其含量占元素质量在4.85%,属于低风险;Cu的有效态质量分数为15.9%,属于中等风险;Pb、有效态质量分数超过50%,Cd有效态达到100%,属于非常高风险。沉积物与尾砂比较,Zn、Pb、Cd有效态质量分数基本相同,尾砂中Cu的有效态略大于沉积物。

沉积物中重金属能否可以被生物吸收利用,主要取决于该元素的有效态。在同等影响因素条件下,重金含的有效态含量越高,生态环境危害效应就越显著,相应的环境风险也就越高^[14]。抛开重金属绝对含量这一因素,单纯从形态分布层面看,依照RAC判别准则,可以得到重金属的潜在环境风险排

序,即Cd>Pb>Cu>Zn。其中Pb、Cd元素对环境具有非常高风险。Pb、Cd属于毒性金属元素,由于有效态质量分数高,应引起高度重视。

表6 沉积物、尾矿砂中重金属风险评价结果

样 品	评价参数	有效态质量分数/%	风险等级
黎河大桥 沉积物	Cu	5.9	低风险
	Pb	51.1	非常高风险
	Zn	4.13	低风险
	Cd	100	非常高风险
黎河桥 沉积物	Cu	6.8	低风险
	Pb	55.8	非常高风险
	Zn	4.90	低风险
	Cd	100	非常高风险
尾矿砂	Cu	15.9	中等风险
	Pb	58.0	非常高风险
	Zn	4.85	低风险
	Cd	100	非常高风险

基于平均沉积物质量基准系数法重金属生态风险分析,应用公式(1)计算可知,黎河河道表层沉积物平均质量基准系数SQG-Q分别为0.34、0.31,即0.1<SQG-Q<1.0,表明存在中等程度的潜在不利生物毒性效应。对照表4分析,黎河表层沉积物中重金属Pb、Cd、Cu、Zn均未超过PEL,其中重金属Zn、Cd未超过TEL,但Pb、Cu超过TEL,表明沉积物中Pb、Cu生物毒性效应可能会发生,但不会频繁发生。

结合RAC和SQG-Q风险分析,沉积物中主要对环境和生态系统产生影响的是Pb,这也与黎河水质中会检出Pb相吻合,研究期间测得最高值为Ⅲ类水质标准,而在天津市水功能区监测中,Pb的检出率仅在1%。Pb属于毒性金属元素,其有效态在表层沉积物中的质量分数较高,虽然水体中Pb的含量在安全饮用水的安全标准范围内,但其潜在的毒性

风险应引起重视。

4 结 论

(1)引滦工程调水黎河段表层沉积物及两岸铁矿尾砂中重金属含量接近,各组分含量大小为 $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 。流域存在人为污染,输水河道中表层沉积物污染主要受到两岸尾矿砂的影响。

(2)从金属形态来看,矿尾砂、黎河表层沉积物中 Fe 、 Mn 、 Cu 、 Zn 中残渣态占绝对优势,其次为铁锰氧化物结合态。 Pb 以可交换态为主, Cd 只存在于可交换态和碳酸盐结合态中。矿尾砂中残渣态所占的质量分数低于黎河表层沉积物,其他形态高于黎河表层沉积物,表明铁矿尾砂进入水体后,受到水流及环境影响,部分金属释放进入水体。

(3) RAC 风险评价和 $\text{SQG}-\text{Q}$ 生态风险评价结果均表明 Pb 和 Cd 对环境具有非常高风险,其潜在的毒性风险应引起重视。

参考文献:

[1] 刘 伟,陈振楼,王 军,等. 小城镇河流沉积物无机氮迁移循环研究[J]. 农业环境科学学报,2004,23(3):520-524.

[2] 邵丽娜,任宗明,张高生,等. 烟台近海海域经济类海洋生物体内的 Sn 、 Hg 的含量分析[J]. 环境科学,2011,32(6):1696-1702.

[3] 范文宏,张博,陈静生,等. 锦州湾沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价[J]. 环境科学学报,2006,26

(6):1000-1005.

[4] 刘芳文,颜文,黄小平,等. 珠江口沉积物中重金属和其相态分布特征[J]. 热带海洋学报,2003,22(5)16-24.

[5] 韩春梅,王林山,巩宗强,等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志,2005,24(12):1499-1502.

[6] 李丽娜,吕炳全. 上海市水环境中重金属类污染物的健康风险评价[M]. 上海:同济大学出版社,2012.

[7] 王书航,王雯雯,姜 霞,等. 蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究[J]. 环境科学学报,2013,34(9)3562-3571.

[8] 李如忠,姜敏敏,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]. 环境科学学报,2013,34(3)1067-1075.

[9] 国家环境保护总水和废水监测分析发编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[10] 中华人民共和国水利部. 水环境监测规范 SL219-2013[S]. 北京:中国水利水电出版社,2014.

[11] 黄廷林,丛海兵,柴蓓蓓. 饮用水水源水质污染控制[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2010.

[12] 高 宏. 多沙河流污染化学与生态毒理研究[M]. 郑州:黄河水利出版社,2001.

[13] 高 雷,杨小军,胡新华,等. 黎河输水河道底泥对水质变化影响研究[J]. 海河水利,2010(2):49-50.

[14] 汪玉娟,吕文英,刘国光,等. 沉积物中重金属的形态及生物有效性研究进展[J]. 安全与环境工程,2009,16(4):27-29+39.



(上接第 102 页)

[10] 唐玺雯,吴锦奎,薛丽洋,等. 锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素[J]. 环境科学,2014,35(1):131-142.

[11] 陈静生,何大伟. 珠江水系河水主要离子化学特征及成因[J]. 北京大学学报(自然科学版),1999,35(6):786-793.

[12] 孙鹏飞,易齐涛,许光泉. 两淮采煤沉陷积水区水体水化学特征及影响因素[J]. 煤炭学报,2014,39(7):1345-1353.

[13] 张伟敬. 曹妃甸地区地下水水化学场形成作用初步研究[D]. 桂林:桂林理工大学,2010.

[14] Merkel B J, Planer-Friedrich B(德). 地下水地球化学模拟的原理及应用[M]. 朱义年,王焰新译. 北京:中国地质大学出版社,2005:55-74.

[15] Parkhurst D L, Appelo C A J. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations[R]. U. S. : U. S. Geological Survey, 1999:98-105.

[16] 田西昭,单 强,宋利震. 唐山沿海地区地下水化学特征及演化趋势分析[J]. 南水北调与水利科技,2011,9(1):139-144.