

DOI: 10. 20040/j. cnki. 1000-7709. 2023. 20220706

漳河上游表层沉积物重金属形态与风险评价

高朋阳^{1,2}, 赵东亮³, 武金坤^{1,2}, 王雨春^{1,4}, 程 瑶^{1,2}

(1. 河北工程大学水利水电学院, 河北 邯郸 056038; 2. 河北省智慧水利重点实验室, 河北 邯郸 056038; 3. 中水北方勘测设计研究有限责任公司, 天津 300222; 4. 中国水利水电科学研究院流域水循环模拟与调控国家重点实验室, 北京 100038)

摘要: 为揭示漳河上游表层沉积物重金属的污染特征, 测定了 32 个点位样本的 Cr、As、Cd、Pb 形态和含量, 采用次生相与原生相比值法和风险评估编码法评估潜在生态风险, 相关性分析用以分析重金属来源。结果表明, 重金属 Cr、As、Cd、Pb 的平均含量分别为 91.51 ± 24.30 、 9.81 ± 3.05 、 0.12 ± 0.05 、 18.30 ± 5.43 mg/kg, 仅 Cd 平均含量未超过背景值; Cd 可交换态占比大于 Cr、As、Pb, 生化活性相对较高; 重金属潜在风险依次为 $Cd > Pb > As > Cr$, 风险集中在浊漳源头及清漳西源; 4 种重金属主要来源于矿产开采, 采矿活动贡献了重金属含量和潜在风险。

关键词: 漳河上游; 表层沉积物; 重金属形态; 风险评价; 来源分析

中图分类号: TV213.4; X522

文献标志码: A

文章编号: 1000-7709(2023)02-0040-05

1 概况

漳河属海河流域漳卫南运河系, 上游分为清漳河、浊漳河两条水系, 清漳河、浊漳河于河北省涉县汇合为漳河干流。清漳河分为东、西源, 二者汇合成清漳干流; 浊漳河分为西、南、北源, 三者汇合成浊漳干流。漳河上游流域内矿产资源丰富, 也是粮棉重要产区, 工农业发展的同时向河流输入大量重金属。因此, 研究漳河上游流域重金属污染是防治的基础, 且对海河水生态环境安全具有重要意义。近年来, 侯沁文^[1]对浊漳北源 As、Pb、Cr、Cu、Hg、Cd 进行了污染评价和来源分析, 发现浊漳北源 Hg、Cr 的污染最严重, 且与周边工厂企业的排污关系密切; 张茜等^[2]调查了漳河漳泽水库 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As 的含量及其污染特征, 结果表明所有重金属均超过山西省土壤背景值, 污染主要来自工业废水和人类活动。目前的研究主要基于重金属总量对漳河局部地区展开污染评价, 缺乏对整个漳河上游流域的重金属形态和风险评价的研究。为此, 本文选取漳河上游流域表层沉积物中的 Cr、As、Cd、Pb 4 种重金属

的含量和形态分布展开研究, 综合评估重金属潜在生态风险, 分析重金属来源, 以期为今后漳河上游流域的污染预防和治理提供参考。

2 材料与方法

2.1 样品采集

根据漳河上游河道的位置及可达性, 于 2019 年 9 月布置了 32 个采样点(图 1)。其中, S1~S5 属漳河干流; S14~S20 属清漳河干流; S21~S25 属清漳河源头; S9~S13 属浊漳河干流; S6~S8、S26~S32 属浊漳源头。采用抓斗式采样器于每个采样点采集 3 个表层沉积物样本, 放入聚乙烯

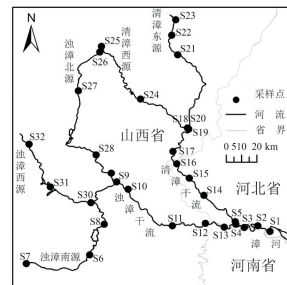


图 1 采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites

收稿日期: 2022-04-11, 修回日期: 2022-05-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1802241, U20402, 92047204, 11371117); 河北省自然科学基金创新研究群体项目(E2020402074); 河北省高等学校技术研究项目(ZD2019005); 河北省研究生创新基金(CXZZBS2020152, CXZZSS2021090)

作者简介: 高朋阳(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为水利工程生态环境影响, E-mail: Gaopy0118@163.com

通讯作者: 程瑶(1982-), 男, 博士、副教授、硕导, 研究方向为水利工程生态环境影响, E-mail: chengyao1108@163.com

袋混合均匀密封保存运回实验室。沉积物样品经冻干机处理,去除石头、植树碎片等残留物。使用研钵研磨,过 100 目尼龙筛,储存在 4 °C 低温条件下备用。

2.2 试验方法

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定 Cr、As、Cd、Pb、Fe 的含量。称量 0.2 g 处理好的沉积物样本于聚四氟乙烯容器,并量取 6 mL HNO₃ 和 2 mL HF 消化。经微波消解仪(WX-7000 HP)消解后放于 150 °C 电热板赶酸,冷却后用去离子水将残渣稀释至 25 mL 用于分析重金属总量。欧共体标准物质局^[3]提出的改进的 BCR 3 步提取法用于测量重金属可交换态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)、残渣态(F4)含量。元素分析仪(Vario MAX CUBE)用于测量总硫(TS)含量。

2.3 重金属污染评价方法

2.3.1 次生相与原生相比值法

重金属原生相(F4)化学性质稳定,而次生相(F1+F2+F3)可随环境变化释放到环境中造成影响。基于重金属形态特性,次生相与原生相比值法(RSP)被开发出评估重金属形态的释放造成的污染程度和生物可利用性,其计算公式为:

$$Z = M_s / M_p \quad (1)$$

式中,Z 为次生相与原生相比值; M_s 、 M_p 分别为重金属次生相、原生相的含量。

表 1 为 RSP 污染分类。

表 1 重金属污染评价指标分类

Tab. 1 Classification of each heavy metal pollution evaluation index

次生相与原生相比值法		风险评估编码法	
Z	污染等级	H/%	风险等级
1~2	轻微污染	1~10	低风险
2~3	中等污染	10~30	中等风险
>3	重度污染	30~50	高风险
		>50	极高风险

2.3.2 风险评估编码法

风险评估编码法(RAC)以重金属可交换态占总量的比例 H 来评估对环境危害的风险,已被证明是评估重金属流动性和潜在释放风险的良好指标。表 1 为 RAC 风险分类。

2.4 重金属超标率

重金属超标率(K)可有效评估重金属含量的总体超标情况。超标率 K 计算公式为:

$$K = n_e / n_t \quad (2)$$

式中, n_e 为重金属超出土壤背景值的点位数量; n_t 为总点位数量。

2.5 数据分析

采用 Excel 2019 进行统计分析、ArcGIS 10.7 与 Origin 2018 b 进行图形绘制、R 4.1.0 进行相关性分析。

3 结果与分析

3.1 表层沉积物重金属含量分布特征

表 2 为漳河上游流域河道表层沉积物中重金属的含量(中国环境保护部提供的中国土壤元素背景值被用作重金属指示值)。由表 2 可知,4 种重金属平均含量排序为 Cr>Pb>As>Cd。其中,Cr 的平均含量为背景值的 1.48 倍,在漳河上游流域分布均匀,超标率达到了 94%;As、Pb 平均含量分别为背景值的 1.001、1.16 倍,超标率在 40%以上,As、Pb 在清漳干流、漳河干流部分点位均未超过背景值,但 Pb 其他支流存在比 As 多的超背景值点位,故 Pb 可能受污染的程度大于 As;Cd 的平均含量未超过背景值,超标率仅为 19%,超标点位主要分布于漳河干流、浊漳源头。整体上看,在漳河干流、清漳干流重金属平均含量相对较小;4 种重金属的最大值均在浊漳源头,且 As、Cd、Pb 的均值在此处均达到最大值,推断这种空间分布可能是人类活动所造成^[4]。

表 2 漳河上游流域沉积物重金属含量

Tab. 2 Content of heavy metals in sediments of upper reaches of Zhanghe River mg/kg

研究区	项目	Cr	As	Cd	Pb
漳河干流(n=5)	范围	46.07~98.74	6.14~10.49	0.07~0.17	14.03~18.19
	均值	76.32	8.40	0.11	15.24
清漳干流(n=7)	范围	68.05~92.85	6.37~9.44	0.08~0.12	10.00~14.41
	均值	85.53	7.63	0.10	12.47
清漳源头(n=5)	范围	78.04~115.87	6.82~14.32	0.11~0.15	16.92~21.94
	均值	92.23	10.24	0.14	20.14
浊漳干流(n=5)	范围	85.13~142.74	8.97~11.12	0.09~0.11	16.27~25.72
	均值	105.75	10.16	0.10	19.15
浊漳源头(n=10)	范围	44.13~175.57	5.71~21.40	0.09~0.36	13.40~35.77
	均值	99.30	11.66	0.14	22.40
漳河上游(n=32)	范围	44.13~175.57	5.71~21.40	0.07~0.36	10.00~35.77
	均值	91.51	9.81	0.12	18.30
	标准偏差	24.30	3.05	0.05	5.43
	山西省土壤背景值	61.80	9.80	0.13	15.80
	超标率/%	94	41	19	69

注:n 为采样点个数。

与海河流域其他支流沉积物重金属含量相比,漳河上游流域 Cr 含量高于潮白河中游^[5]和永定河^[6],低于大清河^[7]和子牙河平原段^[8];As 含量高于潮白河中游;Cd、Pb 含量高于永定河,低于其他河流。总体上看,漳河上游流域河流中 Cr 含量在海河流域河流中处于中等水平,Cd、Pb 含量处于低水平。

3.2 表层沉积物重金属形态分布特征

图 2 为漳河上游流域沉积物中的重金属形态分布特征。由图 2 可知,Cr、As、Pb 主要以残渣态存在于重金属中,Cd 主要以可交换态存在于重金属中。Cr 的残渣态占到了总质量分数的 92%~99%,As 的残渣态占总量的 75%~95%。超高的残渣态占比表明沉积物中的 Cr、As 在环境中稳定性极高,不易因环境改变释放到环境中造成污染,几乎无生物可利用性。Pb 除残渣态占总量的 49%~91%外,可还原态和可氧化态也占一大部分,最大分别占到 35%、29%。受氧化还原电位影响,Pb 的可还原态和可氧化态会被释放出来,具有不同程度的潜在生物可利用性。Pb 与 Fe/Mn 氧化物较强的结合能力可能是其可还原

态较高的原因^[9]。Cd 的平均可交换态占比超过了残渣态,最高占比达 75%;说明漳河上游流域的 Cd 易随环境改变释放出来,生物可利用性高。综上所述,漳河上游流域重金属中 Cr、As 较稳定,而 Pb 可在氧化还原电位变化时释放出来对河流造成影响;Cd 的生化活性高,易对环境造成影响。重金属形态异常值均出现在浊漳南源(S8),说明人类活动影响了重金属形态结构,使其更易释放到河流造成污染。

3.3 表层沉积物重金属生态风险评价

重金属的毒性主要由形态控制^[10],采用基于重金属形态的次生相与原生相比值法和风险评估编码法评估重金属形态造成的污染程度和生态风险(图 3)。由图 3 可知,Cr、As 的 Z 值均未超过 1,

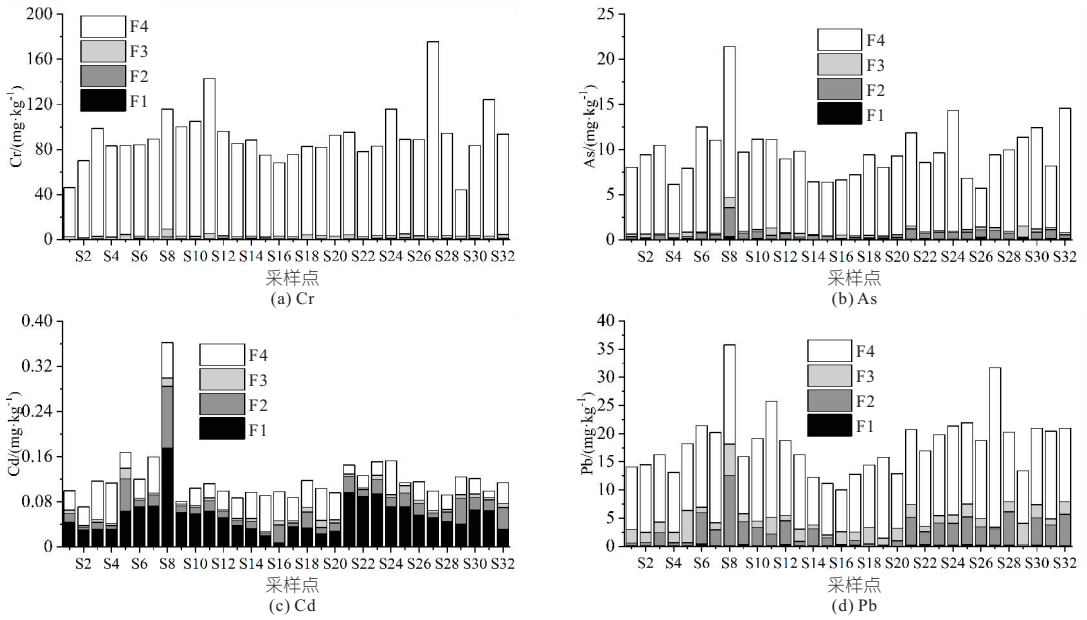


图 2 漳河上游流域沉积物重金属形态分布

Fig. 2 Distribution of chemical fractions of heavy metals in sediments from upper reaches of Zhanghe River

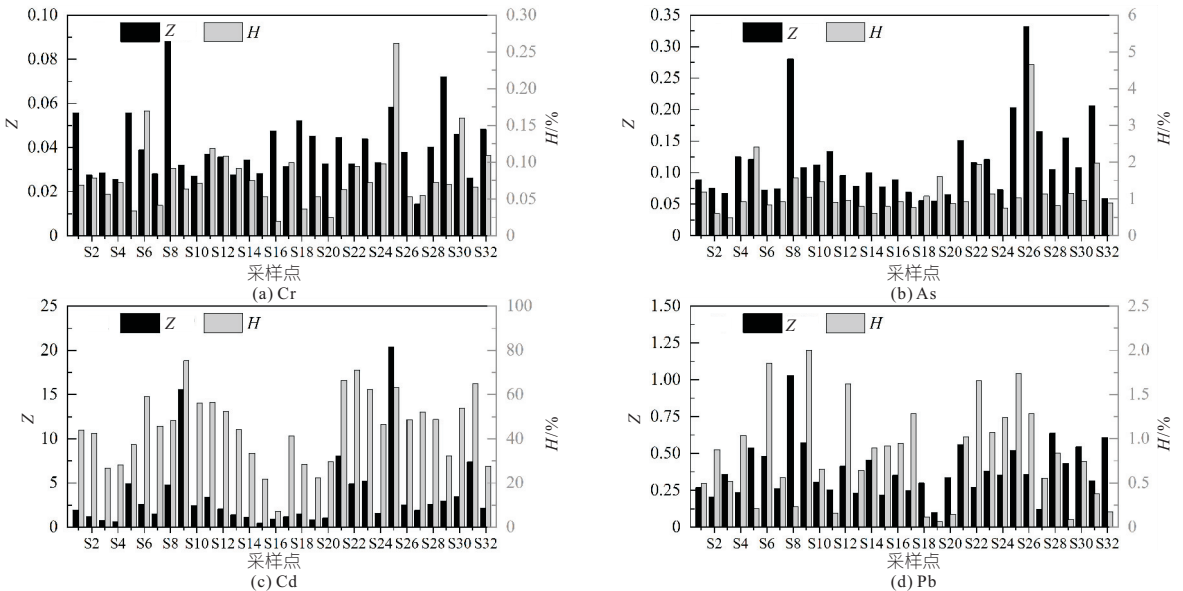


图 3 基于重金属形态的生态风险评价结果

Fig. 3 Ecological risk assessment results based on chemical fractions of heavy metals

为无污染状态。由于 S8 点位受人类活动的影响, Pb 的 Z 值为 1.03, 受轻微污染; 其余点位的 Z 值未超过 1, 为无污染状态。Cd 的 Z 均值为 3.52, 属重度污染; 其主要原因是在 S9、S25 有两个异常值, 分别达到了 15.53、20.32, 污染最严重; 其余点位 Z 值在 0.42~8.03 之间, 受轻微污染到重度污染。Cr 的 H 值未超过 1%, 未对环境造成风险, As、Pb 的 H 值在 1%~10% 之间, 处于无风险或轻微风险。Cd 的 H 平均值达 44.93%, 最高达 75.30%, 有 12 个点位达到极高风险程度, 风险最高。两种评价结果具有较好的一致性, Cr 的生物可利用性最低, 未对漳河上游流域造成污染; As、Pb 造成轻微污染; 含量最低的 Cd 存在严重的点源污染, 充分说明重金属形态是造成生态风险的重要因素。重金属的 Z 、 H 值普遍在 S6~S9、S25、S26 达到峰值。S6~S9 位于浊漳源头, 与重金属含量分析一致, 再次证明人类活动对重金属污染的影响。S25 处于浊漳北源, S26 处于清漳西源, 两个点位空间相近, 均处于四个县(区)交界处, 靠近耕田与村庄, 可能是农业生产中畜禽粪便、化肥、农药广泛应用导致土壤中重金属形态结构改变, 从而经降雨冲刷进河流造成污染。

3.4 重金属来源解析

控制沉积物中重金属污染物应同时考虑其来源, 因此对漳河上游沉积物中 4 种重金属进行了相关性分析(表 3)。由表 3 可知, Pb 与 Cr、As 与 Cd 同时具有显著相关性, 证明这 4 种重金属之间存在伴生关系。研究区主要位于山西省, 以煤矿为主的矿产资源丰富, 主要分布有煤矿、黄铁矿(FeS_2), 伴随有赤铁矿(Fe_2O_3)。位于浊漳河和清漳河西源的沁水煤田有潞安、襄垣、武夏等多个主要矿区, 在清漳干流有符山铁矿的多个中小型矿体。煤矿中存在丰富的 Cd、Pb、As、Cr 也作为矿产开采的污染物^[11], 故初步推测 4 种重金属主要来源于矿产开采。由于矿产资源中普遍富集 Fe、S, 为进一步确定重金属来源, 测定了 Fe、TS

表 3 漳河上游流域沉积物重金属相关性

Tab. 3 Correlation of heavy metals in sediments from upper reaches of Zhanghe River

重金属	Cr	As	Cd	Pb	Fe	TS
Cr	1					
As	0.28	1				
Cd	0.16	0.72**	1			
Pb	0.72**	0.67**	0.63**	1		
Fe	0.82**	0.08	0.04	0.48**	1	
TS	0.22	0.62**	0.80**	0.58**	0.07	1

注: ** 在 0.01 级别(双尾), 相关性显著; * 在 0.05 级别(双尾), 相关性显著。

含量参与相关性分析。Cr 与 Fe 显著相关, Pb、Fe 和 TS 均显著相关。自然界中 Cr 主要分布在铬铁矿(FeCr_2O_4)中, Pb 主要来自方铅矿(PbS), 伴生有黄铁矿(FeS_2)与黄铜矿(CuFeS_2), 相关性关系证实了 Cr、Pb 来自采矿活动, 二者所在矿产中均存在 Fe 的化合物可能是 Cr 和 Pb 显著相关原因。As、Cd 均与 TS 之间显著相关, 这可能是 As 和 Cd 相关性较好的原因。As 主要分布在砷黄铁矿(FeAsS), Cd 主要分布在硫镉矿(CdS), As 和 Cd 同时与 TS 的相关性证实了二者同样来自矿产开采。但研究中并未发现 As 与 Fe 之间存在相关性, 可能是 Fe 的赋存形态比例差异造成的, 未来还需进一步研究。综合以上分析, 确定了漳河上游流域中的 Cr、As、Cd、Pb 主要来源于矿产开采。开采过程中暴露于地表的矿产资源通过风蚀、雨水冲刷等活动向流域输入了重金属^[12], 造成了潜在生态风险。

4 结论

a. 漳河上游流域表层沉积物中重金属 Cr、As、Cd、Pb 的平均含量分别为 91.51 ± 24.30 、 9.81 ± 3.05 、 0.12 ± 0.05 、 18.30 ± 5.43 mg/kg, 整体上海河流域处中低水平。除 Cd 外, 其余重金属平均含量均大于背景值。受人类活动影响重金属主要分布在浊漳源头。

b. 研究区 Cr、As 的残渣态占比超过了 75%, 生态活性低, Pb 除残渣态占比较高外, 可还原态和可氧化态含量仍不可忽视, Cd 的可交换态达 75%, 生态活性较大, 极易污染环境。

c. 两种生态风险评价结果具有较好的一致性, 均显示含量最低的 Cd 达到极高风险, As、Pb 存在轻微风险, 风险集中在浊漳源头及清漳西源, Cr 基本无风险。重金属来源解析表明, 漳河上游流域中的 Cr、As、Cd、Pb 主要来源于矿产开采, 特别是煤矿和铁矿的开采。

参考文献:

- [1] 侯沁文. 浊漳河北源河道沉积物中 6 种重金属污染特征与源解析[J]. 长治学院学报, 2017, 34(2): 17-21.
- [2] 张茜, 冯民权, 郝晓燕. 漳泽水库沉积物重金属污染特征与生态风险评价[J]. 环境工程, 2019, 37(1): 11-17.
- [3] PUEYO M, MATEU J, RIGOL A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils [J]. Environmental pollution, 2008, 152(2): 330-341.

[4] XIAO H, SHAHAB A, XI B, et al. Heavy metal pollution, ecological risk, spatial distribution, and source identification in sediments of the Lijiang River, China[J]. *Environmental pollution*,2020,DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116189.

[5] 温泉, 赵艳民, 曹伟, 等. 潮白河中游沉积物中重金属分布来源及生态风险评估[J]. *环境科学研究*, 2020,33(3):599-607.

[6] 时春景, 李红霞, 张言, 等. 永定河上覆水、间隙水和沉积物中重金属的分布特征[J]. *环境化学*, 2017,36(1): 48-61.

[7] 唐文忠, 王立硕, 单保庆, 等. 大清河水系河流表层沉积物重金属污染特征[J]. *环境科学学报*, 2015,35(11):3620-3627.

[8] 张淑珍. 海河流域子牙河水系平原段沉积物毒害污染物分布特征及风险评价[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2016.

[9] 向语兮, 王晓, 单保庆, 等. 白洋淀表层沉积物重金属形态分布特征及生态风险评估[J]. *环境科学学报*, 2020,40(6):2237-2246.

[10] JAFARABADI A R, MITRA S, RAUDONYTÉ-SVIRBUTAVIČIENE E, et al. Large-scale evaluation of deposition, bioavailability and ecological risks of the potentially toxic metals in the sediment cores of the hotspot coral reef ecosystems (Persian Gulf, Iran) [J]. *Journal of hazardous materials*, 2020,400:122988.

[11] 张拓, 王鑫鑫, 陈芯怡, 等. 攀枝花煤矿区周围农田重金属污染特征及风险分析[J]. *地球与环境*, 2022,50(2):192-201.

[12] ZHUANG S, LU X, YU B, et al. Ascertaining the pollution, ecological risk and source of metal(loid)s in the upstream sediment of Danjiang River, China [J]. *Ecological indicators*,2021,125(3):107502.

Chemical Fractions of Heavy Metals in Surface Sediments from Upper Reaches of Zhanghe River and Risk Assessment

GAO Peng-yang^{1,2}, ZHAO Dong-liang³, WU Jin-kun^{1,2}, WANG Yu-chun^{1,4}, CHENG Yao^{1,2}

(1. School of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Hebei Key Laboratory of Intelligent Water Conservancy, Handan 056038, China; 3. China Water Resources Beifang Investigation, Design and Research Co. Ltd., Tianjin 300222, China; 4. State Key Laboratory of Simulation and Regulation of Water Cycle in River Basin, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: In order to reveal the pollution characteristics of heavy metals in surface sediments in the upper reaches of the Zhanghe River, the chemical fractions and contents of Cr, As, Cd and Pb in 32 samples were determined. The potential ecological risks were assessed by ratios of secondary phase and primary phase, and risk assessment code method. The correlation analysis was used to analyze the sources of heavy metals. The results show that the average contents of heavy metals Cr, As, Cd and Pb are 91.51 ± 24.30 , 9.81 ± 3.05 , 0.12 ± 0.05 , 18.30 ± 5.43 mg/kg, respectively, and only the average contents of Cd do not exceed the background value. Only the content of Cd does not exceed the background value. The exchangeable fraction of Cd is larger than Cr, As, and Pb, and its biochemical activity is relatively high. The potential risks of heavy metals are sorted as $Cd > Pb > As > Cr$, and the risks are mainly concentrated in the source of Zhuozhang River and the west headwater of Qingzhang River. These four heavy metals mainly come from mineral exploitation, and mining activities contribute to the content and potential risks of heavy metals.

Key words: upper reaches of Zhanghe River; surface sediments; chemical fractions of heavy metals; risk assessment; source analysis



(上接第 39 页)

[6] ODUM H T. *Environmental accounting: energy and environmental decision making* [M]. New York: John wiley&sons,1996.

[7] 蓝盛芳, 钦佩, 陆宏芳. *生态经济系统能值分析* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.

[8] BROWN M T, ULGIATI S. *Emergy evaluations and environmental loading of electricity production systems* [J]. *Journal of cleaner production*, 2002, 10(4): 321-334.

[9] 吕翠美, 吴泽宁. 区域水资源生态经济系统可持续发展评价的能值分析方法[J]. *系统工程理论与实践*, 2010, 30(7): 1293-1298.

[10] MANDELBROT B. *The fractal geomtry of nature* [M]. New York: Freeman company, 1982.

[11] 王平, 史晓新. 水体自净系数的研究[J]. *环境科学与技术*, 1997(2): 13-16.

Time Evolution Trend and Influencing Factors of Ecological Economic Value of Water Resources in Zhengzhou City

LV Cui-mei, HUAN Xiao-yu, GUO Xi, WU Ze-ning

(School of Water Conservancy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The ecological and economic value of water resources is the unity of economic value, social value and ecological environmental value. It is of great significance to analyze the change rule of its value for rationally optimizing the allocation of water resources, promoting the sustainable development of the ecological and economic system of water resources. The emergy theory analysis method was used to calculate the ecological and economic value of water resources in Zhengzhou City from 2009 to 2020. Its time evolution law and influencing factors were discussed, and its future development trend was analyzed by R/S analysis method. The results show that there is a growing trend for water ecological economic value in Zhengzhou City on the whole. The value change is mainly affected by GDP, per capita disposable income, sewage wastewater emissions and other factors. The results show that the future trend in the past time series characteristics were positively related, namely, water ecological economic value in Zhengzhou City still showed a trend of growth in the future.

Key words: water resources; ecological economic value; emergy; R/S; evolution law; influencing factors