

北京城市流域底泥重金属形态特征及其生态风险评价

吴金莲

(南京大学 环境学院, 江苏省农村环境保护与生态修复工程中心, 南京 210023)

摘要: 为了解北京城市流域底泥重金属污染现状及其生态风险, 研究分别在北京市永定河流域、潮白河流域、温榆河流域、拒马河流域和沟河流域五大河系(北京段)共设置 84 个检测样点, 采集底泥样品, 利用 ICP-MS 分析法和 BCR 连续提取法测定北京城市流域底泥中铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、镉(Cd)、镍(Ni)和砷(As) 6 种主要重金属的含量, 分析其分布特征及养分变化, 同时运用潜在生态危害指数法和地累积指数法综合评价流域底泥中重金属的生态风险。结果表明: (1) 以北京土壤质量标准作为北京市参比值, 北京流域中下游底泥富营养化严重, 重金属富集强弱依次为 $Cd > (Cr, As, Zn) > (Cu, Ni)$; (2) 底泥重金属潜在生态危害评价, 其危害程度依次为 $Cd > (Cr, As, Zn) > (Cu, Ni)$, 其中五大河流下游潜在生态风险较大, 生态风险最大的是拒马河水域; (3) 地累积指数法进行污染评价, 北京河流污染程度依次为下游 $>$ 中游 $>$ 上游, 底泥中污染最大的重金属为 Cd, 其次为 Cr, As 和 Zn, 污染较小的为 Cu 和 Ni。综上所述, 北京污染较大的河流依次是拒马河、永定河、潮白河、温榆河和沟河, 特别是河流下游区域底泥重金属累积较多, 潜在生态危害最大。

关键词: 北京; 流域; 底泥; 重金属; 生态风险

中图分类号: X53; X826

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2017)05-0321-08

Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Watershed in Beijing

WU Jinlian

(Jiangsu Engineering Research Center for Rural Environmental Protection and Ecological Remediation, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: In order to investigate heavy metal pollution and its potential ecological risk in sediments of watershed in Beijing, 84 test sample sites were set up in Yongding River Basin, Chaobai River Basin, Wenyu River Basin, Juma River Basin and Ju River Basin. Sediment samples have been collected to measure the contents of copper (Cu), zinc (Zn), Chromium (Cr), cadmium (Cd), nickel (Ni) and arsenic (As) of sediment by analysis methods of ICP-MS and BCR continuous extraction, distribution characteristics of heavy metals and the change of nutrient were analyzed. At the same time, potential ecological harm index and cumulative index method were used to comprehensively evaluate the ecological risk of heavy metals in sediment of river basin. It turned out that with soil quality standard of Beijing for the value of ratio, sediment eutrophication of middle and lower reaches was serious in rivers of Beijing, heavy metal enrichment strength decreased in the order: $Cd > (Cr, As, Zn) > (Cu, Ni)$. As the sediment potential ecological risk assessment of heavy metals, extent of injury decreased in the order: $Cd > (Cr, As, Zn) > (Cu, Ni)$, the potential ecological risk of downstream was the biggest, the biggest ecological risk was found in Juma River. According to pollution assessment by method of cumulative index, the pollution degree of rivers in Beijing decreased in the order: downstream $>$ middle $>$ lower reaches, the largest pollution of heavy metal was Cd in sediment, followed by Cr, As and zinc, less polluting was Cu and Ni. To sum up, pollution degree of rivers in Beijing decreased in the order: Juma River $>$ Yongding River $>$ Chaobai River $>$ Wenyu River $>$ Ju River. Especially, the accumulation of heavy metals of downstream in sediment was more, and had the largest potential ecological risk.

Keywords: Beijing; drainage basin; sediment; heavy metal; ecological risk

随着城市化的发展, 交通、工业生产、城市生活消费、市政建设等人类活动不断加强, 城市土壤重金属

污染问题及其所引起的人类健康问题日益突出^[1]。重金属是常见的环境污染物, 主要源于采矿、冶金、化

工、电镀等工业排放的废水和固体垃圾填埋场的溶液^[2-4],这些溶液通过多种途径(大气沉降、废水排放、雨水淋溶、冲刷)汇集到城市水系当中,通过水体沉积物的形式沉积到流域底泥中并逐渐富集。底泥既是底栖生物的栖息地和水生植被生长的重要场所,也是水体污染物的重要蓄积库,城市流域底泥中的重金属元素都是潜在危害的重要污染物,而且不能被微生物分解,在一定的条件下可由污染物的“汇”转变成“源”^[5-10]。同时,生物体还可以富集重金属,存在巨大的生态风险。吸附作用是重金属在土壤中最基本的过程之一,它是重金属元素具有一定的自净能力和环境容量的根本原因。毕春娟^[11]、王国平等^[12]、林大松等^[13]、Ashley^[14]、李光林^[15]和余贵芬等^[16]研究认为底泥土壤对重金属的吸附依赖于土壤组分和理化性质,固定重金属的主要组分除土壤黏粒矿物和氧化物外,还有土壤有机物质养分和理化特性。所以研究水域底泥沉积物中重金属的含量及其空间分布可以评价研究区的污染程度、追踪污染物来源、了解污染扩散的范围,预防生态风险^[17-18]。

城市流域具有排水、气候调节、水产养殖和休闲等多种生态经济价值,其水体沉积物反映了水体受重金属污染的情况,也记录了城市经济发展和人为活动对环境的影响,能够作为水体污染的敏感指标^[19]。北京作为首都,经济发展迅速,人口也急剧增加,人类活动已严重影响了城市生态环境,尤其是水体污染物已严重超标,沉积物重金属污染程度呈加剧趋势,富营养化较严重^[19]。文方芳等^[20]和孙博思^[21]分别研究了北京水系养分资源和水体中重金属分布特征,发现北京水域富营养化较严重,水体中重金属存在一定的超标,这些研究主要侧重于水中养分和重金属状况。而有关北京城市流域底泥中重金属的研究,尤其是底泥中重金属的含量、分布特征和有效性,以及污染情况的综合评价和潜在生态风险评价缺乏深入的研究^[22-23]。永定河流域、潮白河流域、温榆河流域、拒马河流域和沟河流域是流经北京市的五大水系,为北京市饮用水、工业用水以及排洪泄洪提供了重要保障。北京水务局2010年发布的北京市地表水、地下水水质监测评价情况显示,北京市水域有不同程度的污染。在水—沉积物体系中,沉积物市污染物存在比较稳定的场所,也是与水体进行物质交换的界面,许多物理化学过程和生物化学过程都通过这个界面进行,当外界条件发生变化时,被水底沉积物吸附的重金属又通过一系列的物理、化学和生物过程而释放出来,导致水环境的“二次污染”^[24-25]。本文探讨北京五大水系底泥中重金属含量、重金属各形态之间及其与

其他养分指标间的关系,同时利用潜在生态风险指数法和地累积指数法综合评价北京城市流域底泥中重金属的污染状况及其存在的潜在风险,以期为北京市的水环境治理与保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

2015年5—10月在北京市境内永定河流域、潮白河流域、温榆河流域、拒马河流域和沟河流域分别在上中下游设置共20个样点(图1,其他水系一样),利用底泥采集器在各个样点分别采集0—20 cm表层底泥3~5个重复混合样(混合样不少于1.5 kg),采集的底泥用锡箔纸包裹放入洁净塑料样品袋并记录编号,迅速带回实验室冷冻保存以待检测。取出底泥样品并在冷冻干燥机中烘干至恒重,经研钵研磨处理,过200目筛网,储存备用。



图1 永定河北京段流域底泥样点模式图

1.2 底泥样品预处理

1.2.1 底泥养分的测定 土壤养分参考鲍士旦^[26]方法测定:底泥颗粒组成采用比重法测定;底泥pH值测定采用1:5水土比浸提pH值玻璃电极法;底泥有机碳采用重铬酸钾氧化外加热法;底泥全磷用NaOH熔融—钼锑抗比色法;底泥全氮用全自动凯氏定氮法;底泥全钾采用火焰分光光度计法。

1.2.2 污泥中重金属化学浸提试验 采用修正的BCR法^[27-28]分析底泥中重金属形态及对应组分含量,此方法将底泥中的重金属分为4种化学形态,分别为酸溶/可交换态(T_1)、可还原态(T_2)、可氧化态(T_3)和残渣态(T_4)。准确称取0.5000 g过筛底泥,放入50 ml聚丙烯离心管中,按表1中的浸提条件和

步骤进行浸提,使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定上清液中重金属浓度。每个样品

设置 3 个平行样(测定数据为 3 次的平均值),每个批次试验设置空白样品。

表 1 修正的 BCR 连续提取步骤

提取步骤	重金属形态	试剂和条件
1	可交换态(T_1)	在经水洗的残留底泥中,加入 20 ml 0.11 mol/L 的 CH_3COOH ,其他步骤同水溶态步骤
2	可还原态(T_2)	在上步残留底泥中,加入 20 ml 0.1 mol/L 的盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}-\text{HCl}$,用 0.1 mol/L 的 HNO_3 调至 pH 值 2),余下步骤同水溶态步骤
3	可氧化态(T_3)	在上步残留底泥中加入 5 ml 8.8 mol/L 的 H_2O_2 (30%),加上盖后继续振荡反应 1 h,然后打开盖,在 85℃ 水浴中反应 1 h。再加入 5 ml 8.8 mol/L H_2O_2 反应 1 h,加入 25 ml 的 $\text{H}_2\text{O}_2-\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (用 0.1 mol/L 的 HNO_3 调至 pH 值为 2),余下步骤同水溶态步骤
4	残渣态(T_4)	将上步残留底泥取出烘干后消解,测定步骤同重金属总量测定

1.2.3 底泥中重金属质量分数的测定 样品经自然风干后,碾磨并过 60 目筛,称取约 0.500 0 g 加工好的样品(精确到 0.000 1 g)经 $\text{HClO}_4-\text{HNO}_3-\text{HF}$ 消化处理,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)内标法测定土壤 Zn、Cd、Pb、Cu 含量,采用冷原子吸收微分测定仪、为 ICP 配置氢化物发生器,确保所需仪器的灵敏度。同时取土壤样品 0.250 0 g(精确到 0.000 1 g)于 25 ml 比色管中,加入新配(1+1)王水 10 ml,于沸水浴中加热 2 h,其间要充分振摇两次,冷却至室温后加入 10 ml 保存液,用稀释液定容,摇匀,该消解液用来测定 Hg。取静置后的消解溶液 5.00 ml 于另一 25 ml 比色管中,加入 50 g/L 的硫脲溶液 2.5 ml,盐酸 2.5 ml,定容至 25 ml,该溶液用来测定 As。ICP-MS 的精确度在 2% 以下,回收率为 95% 以上,测定偏差控制在 9% 内,每个样品设置 3 个平行样(测定数据为 3 次的平均值)。污泥中重金属质量分数的计算公式^[29-30]:

$$w(M)=n\times\frac{v\times c}{m}$$

式中: w 为底泥中重金属的质量分数(干基)(mg/kg); M 为所测定的某种重金属; c 为 ICP-MS 测定预处理样品得到的重金属质量浓度(mg/L); n 为 ICP-MS 测定时预处理样品的稀释倍数; m 为底泥样品质量(kg); v 为定容体积(L)。

1.3 潜在生态危害评价方法

(1) 单因子指数法^[31]

$$P_i=C_i/S_i$$

式中: P_i 为污染指数; C_i 为污染物实测值; S_i 为污染物评价标准; i 代表某种污染物。

(2) N. L. Nemerow 综合污染指数法^[31]

$$P_t=\{[(C_i/S_i)_{\max}^2+(C_i/S_i)_{\text{ave}}^2]/2\}^{1/2}$$

式中: P_t 为综合污染指数; $(C_i/S_i)_{\max}$ 为土壤重金属元素中污染指数最大值; $(C_i/S_i)_{\text{ave}}$ 为土壤各污染指数的平均值,用评价公式计算出的污染指数,按照土壤环境质量分级标准进行评价。

表 2 土壤质量分级标准

等级划分	单因子污染指数	潜在生态风险程度	污染程度
1	$P_i\leqslant 0.7$	$P_i\leqslant 0.7$	安全
2	$0.7<P_i\leqslant 1$	$0.7<P_i\leqslant 1$	警戒级
3	$1<P_i\leqslant 2$	$1<P_i\leqslant 2$	轻度污染
4	$2<P_i\leqslant 3$	$2<P_i\leqslant 3$	中度污染
5	$P_i>3$	$P_i>3$	重度污染

(3) Hakanson 潜在生态危害指数法。不同重金属对人体健康产生的危害不同,即使在污泥中浓度相同,其产生的危害也有差别。针对于这点,瑞典科学家 Hakanson 在 1980 年建立了一套评估重金属污染与生态危害的方法,将重金属元素的生态效应环境效应及毒理学联系起来,较纯粹采用重金属元素污染程度更好地反映重金属元素的潜在危害^[32-35]。其计算公式为:

$$E_i=\frac{T_i\times C_i}{C_o}$$

式中: E_i 为第 i 种重金属的潜在生态危害指数; T_i 为第 i 种重金属的毒性响应系数(表 3); C_i 为第 i 种重金属的测定浓度(mg/kg); C_o 为重金属元素的参比值(mg/kg)(表 3)。

表 3 重金属毒性响应系数及其参比值

项目	Cr	Cu	Ni	Pb	Cd	As	Zn
毒性响应系数	3	2	7	5	2	30	5
全球工业前/(mg·kg ⁻¹)	65	30	24	0.2	0.5	15	25

不同重金属复合生态危害指数(RI)的计算公式为:

$$\text{RI}=\sum E_i$$

根据 E_i 与 RI 值大小,对 Hakanson 提出的重金属生态危害程度的划分标准进行适当调整(表 4)。

(4) 地累积指数法(Igeo)^[36]。地累积指数法是从环境地球化学的角度出发评价污泥中重金属的污染,除考虑到的人为污染因素、环境地球化学背景值外,还考虑到工业可能引起的背景值变动的因素,弥补了同类其他评价法的不足,因此在欧洲被广泛采用,目前也应用于土壤中元素的污染评价^[37](表 5)。

其计算公式如下：

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)]$$

式中： C_n 为元素 n 在污泥中的含量(实测值)； B_n 为工业前该元素的地球化学背景值，取 k 值为 1.5。

表 4 潜在生态危害评价标准

E_i	RI	潜在生态风险程度
≤ 40	≤ 150	低
40~80	150~300	中等
80~160	300~600	重
160~320	600~1200	严重
>320	>1200	极严重

运用软件 Excel 2003 和 SPSS 18.0 进行数据处理和分析,以及相关性分析;利用 Origin 7.5 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 北京城市流域底泥养分特征

对北京流域不同区域(上中下游)底泥理化性质进行测定,结果见表 6,永定河流域、潮白河流域、温

榆河流域、拒马河流域和沟河流域 pH 值、有机质含量、全氮、全磷和全钾基本上都呈现逐渐增大的规律。根据《城镇污水处理厂污泥泥质》(GB24188—2009)质量标准,北京五大水系流域中下游底泥含有较高营养成分,上游趋于正常。这一规律可能与上游为饮用水源,控制管理较好;中游为工业用水排污,污染较大,营养成分较高;下游为排水用途,有害污染物质堆积,营养成分更高。

表 5 重金属地累积指数与污染程度分级

地累积指数 I_{geo}	级别	污染程度程度
$I_{geo} < 0$	0	无
$0 \leq I_{geo} < 1$	1	轻
$1 \leq I_{geo} < 2$	2	中
$2 \leq I_{geo} < 3$	3	中—强
$3 \leq I_{geo} < 4$	4	强
$4 \leq I_{geo} < 5$	5	强—极强
$I_{geo} \geq 5$	6	极强

表 6 北京城市流域底泥理化特性

流域	区域	pH 值	浓度/(g·kg ⁻¹)			
			有机质	全氮	全磷	全钾
永定河	上游	7.1±0.3	41.3±3.2	2.9±0.3	0.9±0.12	5.7±0.5
	中游	7.3±0.4	56.3±1.6	3.6±0.5	1.5±0.17	7.3±0.7
	下游	8.8±0.2	65.7±2.5	4.6±0.6	2.1±0.22	7.8±0.9
潮白河	上游	7.4±0.3	42.4±2.6	2.1±0.4	1.1±0.14	6.1±0.5
	中游	8.6±0.2	52.7±3.4	3.3±0.4	1.9±0.23	7.5±0.7
	下游	9.2±0.3	59.2±2.8	3.9±0.7	2.4±0.14	7.9±0.4
温榆河	上游	7.3±0.1	32.7±2.1	2.4±0.2	0.7±0.16	6.4±0.8
	中游	7.8±0.3	47.2±2.6	2.9±0.3	1.3±0.11	7.3±0.4
	下游	8.8±0.2	55.1±1.4	3.4±0.5	1.8±0.16	8.2±0.7
拒马河	上游	7.8±0.2	33.9±2.1	2.7±0.3	1.1±0.19	6.3±0.9
	中游	8.8±0.3	45.8±1.6	3.8±0.7	1.7±0.14	7.6±1.1
	下游	9.3±0.2	57.7±3.2	4.5±0.4	2.5±0.21	8.7±0.6
沟河	上游	7.2±0.3	32.8±1.8	1.3±0.2	1.2±0.13	5.3±0.3
	中游	7.9±0.1	45.2±1.3	2.4±0.3	1.7±0.22	6.3±0.8
	下游	8.9±0.1	57.4±2.5	3.5±0.1	2.3±0.14	7.7±1.2
全国城市污泥		5.5~9.0	44.2	2.7	1.4	6.9

2.2 北京城市流域底泥重金属含量及形态分布特征

2.2.1 北京城市流域底泥重金属含量 北京市内流域底泥重金属含量与人类干扰及工业活动息息相关。由表 7 看出,对不同流域上中下游水域底泥重金属含量监测发现:永定河流域上中下游 Cr,Cu,Ni,Cd,As 和 Zn 重金属含量呈现上升趋势,越往下游重金属含量越高,以北京市土壤背景值为标准^[38],其中上游水域底泥中 Cr,Cu,Ni,As 和 Zn 在正常范围内,Cd 含量超标,中下游水域底泥中 Cr,Cu,Ni,Cd,As 和 Zn 含量都严重超标;潮白河流域底泥重金属含量也与永定河有相同趋势,越往下游重金属含量越高,其中上游水域底泥中 Cr,Cu,Cd 和 Zn 含量超标,Ni 和 As 含量未超标,中下游水域底泥中 Cr,Cu,Ni,Cd,

As 和 Zn 含量都严重超标;温榆河同永定河,其中上游水域底泥中 Cd 和 As 含量超标,其余重金属未超标,中下游水域底泥中 Cr,Cu,Ni,Cd,As 和 Zn 含量都超标;拒马河亦如此,其中上游水域底泥中 Ni 未超标,其余重金属都超标,中下游水域底泥中 Cr,Cu,Ni,Cd,As 和 Zn 含量都严重超标;沟河也表现出了上中下游 Cr,Cu,Ni,Cd,As 和 Zn 重金属含量呈现上升趋势,越往下游重金属含量越高,其中上游水域底泥中 Cr,Cu,Ni,Cd,As 和 Zn 含量都未超标,中下游水域底泥中 Cr,Cu,Ni,Cd,As 和 Zn 含量都超标。

2.2.2 北京城市流域底泥重金属形态分布特征 河流底泥中重金属的残渣态性质比较稳定,一般不参与

沉积物—水解面的再分配平衡,其迁移转化性和生物可利用性都很小,对环境的安全性要求较高^[39];重金属可交换态是对环境和生物可能产生的危害和毒性程度最高的,包括弱酸浸提和碳酸盐结合态,弱酸浸提重金属是指吸附在黏土、腐殖质及其他成分上的金属,对环境变化敏感,在中性条件下可释放出来,易于

迁移转化,能被植物吸收^[40]。分析了北京流域中重金属不同形态组成,改进的 BCR 法提取效率较好,都能达到 86%以上。由图 2 看出,北京五大水系底泥中 Cr、Cu、As 和 Ni 残渣态所占比份较大;Zn 和 Cd 以可交换态为主,这部分重金属可在底泥—水界面释放出来造成二次污染,对环境有一定的危害。

表 7 北京城市流域底泥重金属含量 mg/kg

流域	区域	Cr	Cu	Ni	Cd	As	Zn
永定河	上游	27.6±2.5a	16.3±1.2a	21.2±1.3a	0.156±0.05a	5.66±0.34a	46.7±3.99a
	中游	35.7±3.4b	19.3±2.1b	29.6±2.4b	0.231±0.08b	7.18±0.29b	60.87±4.12b
	下游	46.8±2.9c	24.6±1.4c	30.6±1.9b	0.248±0.04b	8.13±0.57c	79.43±4.49c
潮白河	上游	30.6±2.1a	21.1±2.4a	19.4±1.2a	0.127±0.08a	6.04±0.36a	59.22±5.13a
	中游	32.9±1.7ab	27.3±1.9b	27.8±3.1b	0.219±0.04b	6.22±0.18a	60.44±2.12a
	下游	40.7±3.5c	32.2±2.5c	35.7±3.5c	0.312±0.06c	7.99±0.37b	74.39±3.71b
温榆河	上游	28.4±2.3a	17.5±1.3a	20.4±2.1a	0.126±0.03a	7.18±0.44a	50.56±3.25a
	中游	33.2±1.4b	23.6±1.5b	29.5±1.4b	0.189±0.05b	8.65±0.56b	63.74±6.78b
	下游	40.8±4.3c	31.3±2.3c	34.7±1.8c	0.247±0.03c	9.11±0.47c	77.51±3.34c
拒马河	上游	35.7±2.9a	24.5±3.6a	22.3±1.5a	0.211±0.03a	7.26±0.72a	63.45±4.54a
	中游	42.5±4.1b	31.6±1.7b	27.5±2.3b	0.324±0.07b	8.93±0.41b	78.92±5.81b
	下游	49.4±3.2c	36.7±2.3c	34.4±2.7c	0.397±0.06b	10.01±0.74c	85.32±5.69c
沟河	上游	29.3±2.2a	16.2±1.5a	17.6±1.3a	0.117±0.03a	6.22±0.33a	55.75±3.93a
	中游	37.8±3.6b	20.3±2.4b	27.1±3.3b	0.239±0.04b	7.91±0.42b	67.27±2.99b
	下游	43.1±2.3c	26.7±1.4c	33.9±2.5c	0.322±0.07c	8.85±0.27c	76.33±5.74c
土壤背景值		29.8	18.7	26.8	0.119	7.09	57.5

注:同列数据中的不同的字母表示有显著差异($p<0.05$)。下同。

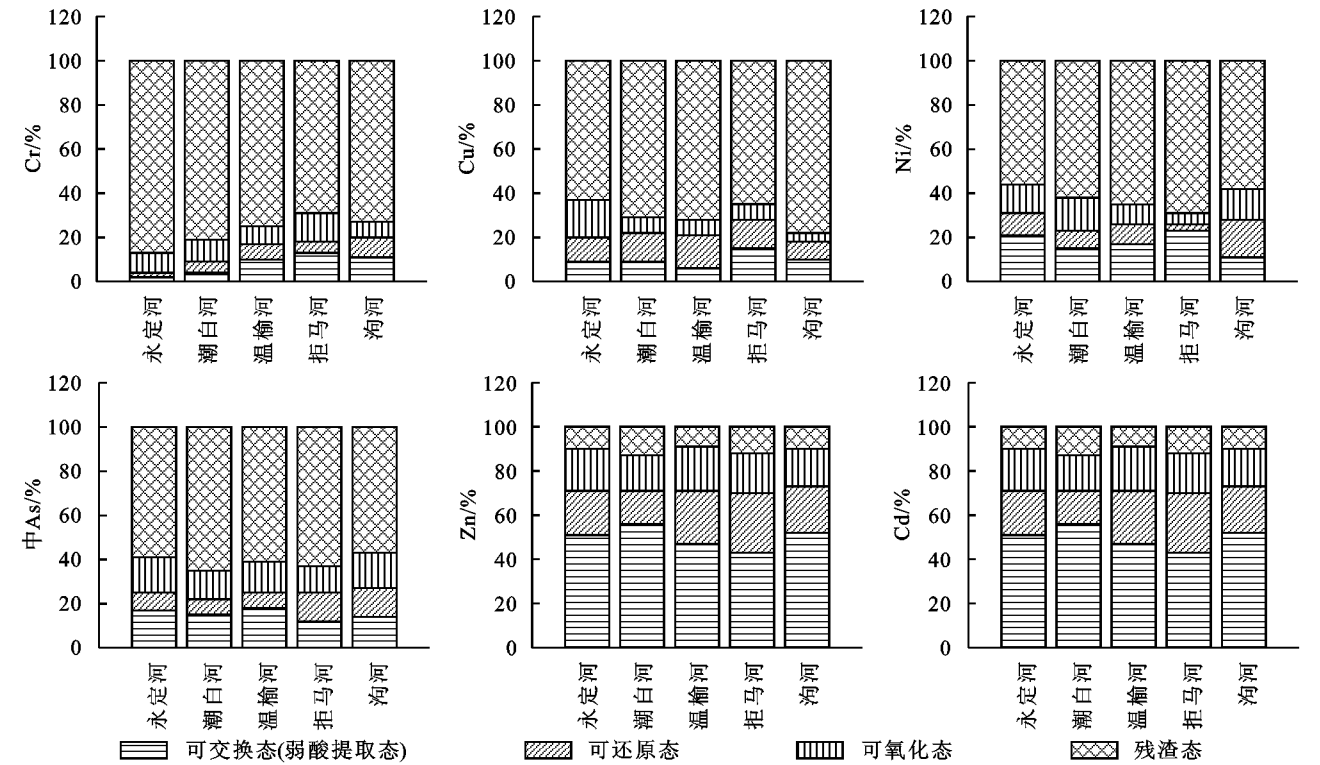


图 2 北京城市流域底泥中重金属的形态分布

2.3 北京流域底泥重金属含量与 pH 值、有机质相关性

有机质中具有较多的含氧功能团(羧基、酚基、羟

基等),且与重金属之间具有较强的亲和性^[34]。当土壤中施入有机肥后,其腐殖质中的功能团可释放除 H⁺ 而带负电荷,从而吸附游离的重金属离子。大量

的研究表明土壤溶液中 pH 值对土壤吸附重金属离子有强烈影响^[35-36]。对北京流域底泥重金属含量与 pH 值、有机质相关性分析结果见表 8,底泥中 Cr、Cu、Cd、As 含量与 pH 值呈显著相关($p<0.05$),Zn 含量与 pH 值大小呈极显著相关($p<0.01$),有研究表明 pH 值大小与土壤中重金属的吸附量成正比,这是因为在碱性条件下,进入土壤的重金属多生成难溶态的氢化物,或以碳酸盐和磷酸盐形态存在,反之土壤中的重金属含量降低;底泥中 Cr、Ni、Cd 和 As 含量与有机质呈显著正相关,Cu 和 Zn 含量与有机质呈极显著正相关。由此也证实有机质和 pH 值是影响这些重金属元素分布特征的重要因素,但这种特性并非适用于所有的重金属。

表 8 北京流域底泥中重金属含量与污泥 pH 值、有机质相关性

理化指标	Cr	Cu	Ni	Cd	As	Zn
pH 值	0.613*	0.734*	0.476	0.653*	0.699*	0.903**
有机质	0.728*	0.924**	0.731*	0.643*	0.767*	0.941**

注:**相关性在 0.01 水平上显著(双尾);*相关性在 0.05 水平上显著(双尾)。

2.4 北京城市流域底泥重金属潜在生态危害评价

(1) 单因子指数法评价和 N. L. Nemerow 综合污染指数法评价。对北京五大水系不同区域(上中下游)6 种重金属元素污染情况进行评价,结果见表 9。根据 N. L. Nemerow 综合污染指数评价法可知永定河流域上游污染为警戒级,中游为轻度污染,下游为中度污染;潮白河上游水质安全,中游为轻度污染,下游为中度污染;温榆河上中下游均为轻度污染;拒马河上游为轻度污染,中游为中度污染,下游为重度污染;沟河上中游污染为警戒级,下游为轻度污染。单因子评价法可知 Cr 在各水域污染最高为重度污染,最低为警戒级;Cu 在各水域污染最高为重度污染,最低为安全;Ni 最高为中度污染,最低为安全;Cd 最低为警戒级,最高为重度污染;As 最高为重度污染,最低为警戒级;Zn 最高为重度污染,最低为警戒级。综合分析,重金属元素污染较大的区域分布在河流的中下游区域,这可能跟人类干扰、工业发展以及下游排放物积累有关。

表 9 北京流域底泥中重金属污染单因子和综合因子评价

流域	区域	单因子污染系数 P_i						综合污染系数 P_t
		Cr	Cu	Ni	Cd	As	Zn	
永定河	上游	0.94±0.12	0.71±0.08	0.56±0.07	1.36±0.24	0.75±0.14	0.83±0.11	0.89±0.15
	中游	1.25±0.33	0.99±0.12	0.81±0.09	1.79±0.21	1.01±0.18	1.17±0.24	1.23±0.12
	下游	2.29±0.43	1.77±0.24	1.36±0.14	2.91±0.22	2.88±0.23	2.67±0.17	2.29±0.31
潮白河	上游	0.72±0.14	0.53±0.05	0.43±0.03	0.93±0.12	0.69±0.14	0.71±0.11	0.68±0.04
	中游	1.12±0.07	0.93±0.11	0.82±0.09	1.51±0.24	0.96±0.14	1.04±0.15	1.34±0.22
	下游	2.02±0.41	1.94±0.32	1.98±0.24	2.67±0.44	1.79±0.17	1.83±0.22	2.12±0.35
温榆河	上游	1.01±0.13	0.89±0.07	0.79±0.13	1.57±0.25	0.96±0.11	1.14±0.33	1.15±0.21
	中游	1.56±0.17	1.21±0.11	0.93±0.08	1.81±0.27	1.32±0.19	1.45±0.09	1.37±0.43
	下游	1.74±0.05	1.51±0.17	1.29±0.07	2.24±0.31	1.79±0.07	1.84±0.13	1.87±0.21
拒马河	上游	1.49±0.32	1.14±0.07	0.93±0.06	1.94±0.23	1.27±0.09	1.33±0.21	1.37±0.22
	中游	2.36±0.12	1.78±0.15	1.68±0.22	2.79±0.08	2.14±0.17	2.27±0.13	2.33±0.23
	下游	3.97±0.42	3.01±0.13	2.99±0.27	4.79±0.25	3.88±0.44	4.72±0.41	3.98±0.29
沟河	上游	0.78±0.04	0.43±0.02	0.62±0.11	1.13±0.07	0.72±0.06	0.69±0.04	0.63±0.07
	中游	0.99±0.12	0.68±0.14	0.79±0.08	1.35±0.05	0.97±0.21	0.83±0.10	0.96±0.12
	下游	1.24±0.13	1.04±0.09	1.35±0.23	1.79±0.06	1.25±0.34	1.54±0.22	1.41±0.19

(2) Hakanson 潜在生态危害指数法评价。根据 Hakanson 潜在生态危害指数法(表 4)来评价北京五大水系底泥中 Cr、Cu、Ni、Cd、As 和 Zn 六种重金属潜在生态风险。由表 10 可知,永定河、潮白河和沟河上游底泥中重金属呈现低程度的潜在生态危害, R_i 分别为 138.1,110.7,98.9,均 ≤ 150 ,温榆河和拒马河上游底泥中重金属呈现中等程度的潜在生态危害, R_i 分别为 177.7,178.3,均在 150~300 之间;潮白河和沟河中游底泥中重金属呈现低程度的潜在生态危害, R_i 分别为 144.9,123.3,均 ≤ 150 ,永定河、温榆河和拒马河中游底泥中重金属呈现中等程度的潜在生态危害, R_i 分别为 198.8,181.5,266.4,均在 150~300 之间;永定河、潮白河、温榆河和沟河下游底泥中

重金属都呈现中等程度的潜在生态危害, R_i 分别为 276.4,180.1,181.5,161.2,均在 150~300 之间,而拒马河下游底泥中重金属都呈现重程度的潜在生态危害, R_i 为 412.4。对底泥中各重金属元素潜在生态风险分析发现,Cd、As 和 Zn 潜在生态危害最大,Cr 次之,Cu 和 Ni 潜在生态危害最小。

(3) 地累积指数法评价。通过地累积指数法对北京流域底泥中 Cr、Cu、Ni、Cd、As 和 Zn 六种重金属污染进行评价,见表 11。整体上分析,北京流域底泥中 Cd 污染达到中—强水平,As、Zn 和 Cr 达到中度污染水平,Cu 和 Ni 达到轻微污染。对比分析各元素的污染情况,永定河、潮白河和温榆河底泥中 Cr、Cd、As 和 Zn 四种重金属污染水平都为中度,Cu 和

Ni 为轻度污染;拒马河底泥中 Cd 污染达到强度水平,Cr,As 和 Zn 都为中—强度污染,Cu 和 Ni 为中度污染;沟河底泥中 Cd,As 和 Zn 三种重金属为中度污染,Cr,Cu 和 Ni 为轻度污染。

表 10 底泥中重金属潜在生态风险评价

流域	区域	E_i						R_i	潜在风险程度
		Cr	Cu	Ni	Cd	As	Zn		
永定河	上游	34.6	31.3	28.4	39.5	38.2	37.7	138.1	低
	中游	57.4	44.9	43.1	64.9	60.3	58.4	198.8	中等
	下游	69.7	58.9	57.3	77.1	73.3	70.2	276.4	中等
潮白河	上游	28.9	26.7	24.5	32.9	36.3	30.1	110.7	低
	中游	36.6	33.5	31.2	42.3	39.9	38.2	144.9	低
	下游	50.2	49.7	45.5	60.2	57.2	53.1	180.1	中等
温榆河	上游	33.1	28.4	25.9	37.7	35.2	34.4	121.3	低
	中游	45.6	39.3	36.3	57.8	45.1	44.2	177.7	中等
	下游	59.3	50.4	48.2	79.3	56.4	55.3	181.5	中等
拒马河	上游	49.9	45.1	39.2	68.8	63.3	60.1	178.3	中等
	中游	72.4	69.9	55.4	89.1	78.3	74.2	266.4	中等
	下游	89.3	79.6	71.2	130.3	119.9	112.3	412.4	重
沟河	上游	29.5	26.4	23.3	33.6	31.4	30.4	98.9	低
	中游	35.6	32.3	30.3	42.4	39.7	38.2	123.3	低
	下游	56.7	50.3	44.1	67.5	64.5	60.3	161.2	中等

表 11 北京流域底泥中重金属地累积指数及分级

项目	Cr		Cu		Ni		Cd		As		Zn	
	Igeo	分级	Igeo	分级	Igeo	分级	Igeo	分级	Igeo	分级	Igeo	分级
永定河	1.15	中	0.66	轻	0.52	轻	1.96	中	1.81	中	1.67	中
潮白河	0.82	中	0.64	轻	0.58	轻	1.67	中	1.21	中	1.14	中
温榆河	1.03	中	0.89	轻	0.78	轻	1.73	中	1.54	中	1.48	中
拒马河	2.58	中—强	1.24	中	1.08	中	3.42	强	2.34	中—强	2.16	中—强
沟河	0.76	轻	0.64	轻	0.55	轻	1.59	中	1.37	中	1.19	中
均值	1.27	中	0.81	轻	0.70	轻	2.07	中—强	1.65	中	1.53	中

3 讨论与结论

北京不同河流各区域(上游、中游和下游)底泥中重金属含量和养分状况各有不同,表现不一致。朱崑^[5]、陈守莉^[6]、文军^[9]等分别对湿地和湖泊沉积物中重金属污染、养分和超标项目的研究均表现出较明显的一致性,不过,这些研究只是对整个水域的重金属状况进行了描述,而没有分区域进行详细的分析。本研究中北京永定河、潮白河、温榆河、拒马河和沟河底泥中重金属含量和养分含量表现出由上游—中游—下游依次上升的趋势,各河流不同区域(上游、中游和下游)底泥中各个重金属元素含量超标表现出较明显的一致性,上中下游底泥中 Cd 含量超标,Cr,As 和 Zn 次之,Cu 和 Ni 未超标,中下游底泥中 Cd,Cr,As 和 Zn 超标较多,Cu 和 Ni 较少。综合分析北京流域底泥重金属污染和养分状态,重金属含量由高到低依次为拒马河>永定河>潮白河>温榆河>沟河,各河流下游底泥基本都处于富营养状态,重金属超标和富营养化的来源为中下游人为活动排放和工业活动(包括河流两岸工业、生活、农业及养殖废水的排污等),导致有机物质积累,增大了对重金属的吸附和累积。

不同重金属元素不同河流整体表现出分布特征的

一致性,均变现为拒马河>永定河>潮白河>温榆河>沟河,其中各河流底泥中 Cr,Cu,Ni 和 As 均以残渣态为主,Zn 和 Cd 主要以可交换态为主,Cd,As 和 Zn 生物活性较高,潜在生态危害性较大,容易发生再迁移,对环境造成直接危害,并且河流上中下游底泥中重金属形态表现也一致。底泥中重金属潜在生态风险评价结果显示,北京五大水系潜在危害程度依次为拒马河>永定河>潮白河>温榆河>沟河,各河流底泥中 Cr,Cu,Ni,Cd,As 和 Zn 六种重金属中潜在生态危害指数最大的为 Cd,达到重度生态危害,其次为 Cr,As 和 Zn,潜在生态危害最小的是 Cu 和 Ni。地累积指数法评价北京流域底泥中重金属污染程度,结果表明河流污染程度由高到低为拒马河>永定河>潮白河>温榆河>沟河,重金属元素污染程度依次为 Cd>(Cr,As,Zn)>(Cu,Ni),沟河为最清洁河流。

虽然北京发展迅速,工业越来越现代化,监管越来越严,现阶段河流的排污有所减少和缓解,但历史发展阶段所遗留的河流重金属污染问题依然存在,本研究得出为北京河流底泥中重金属的保护和治理提供了一定的科学依据,可以从以下几点做起:(1) 提高人民的环保意识,河流的污染很大程度上是由于人们环保意识淡薄,开展积极有效的环保宣传很有必

要;(2)产业结构调整,对污水排放的工业企业强制安装污水处理系统,达到水质标准才予以排放;(3)加强环境治理,河岸绿化,河底绿化,用物理、化学和生物的方法整合底泥重金属,降低其生物有效性,避免其发生“二次污染”;(4)加强水资源的规划监管,必须根据河流的污染情况,水供需状况进行合理开发,综合利用、积极保护和科学管理。

参考文献:

- [1] 巴成宝,梁冰,李湛东. 城市绿化植物减噪研究进展[J]. 世界林业研究, 2012, 25(5): 40-46.
- [2] 丁述理,彭苏萍,杜振川. 膨润土吸附重金属离子的影响因素初探[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 579-582.
- [3] 李书鼎,李雪莲. 土壤植物系统重金属长期行为的研究[J]. 环境科学报, 2000, 20(1): 76-80.
- [4] 朱荫湄,周启星. 土壤污染与我国农业环境保护的现状、理论和展望[J]. 土壤通报, 1999, 30(3): 132-135.
- [5] 朱崑,李志刚,李健,等. 宁夏黄河流域湖泊湿地底泥重金属污染特征及生态风险评价[J]. 中国农学通报, 2013, 29(35): 281-288.
- [6] 张曼胤,催丽娟,盛连喜,等. 衡水湖湿地底泥重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 湿地科学, 2007, 5(4): 362-368.
- [7] Mitsch W J, Gosselink J G. Wetlands[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2000.
- [8] 陈守莉,王平祖,秦明周,等. 太湖流域典型湖泊沉积物中重金属污染的分布特征[J]. 江苏农业学报, 2007, 23(2): 124-130.
- [9] 文军,骆东奇,罗献宝,等. 千岛湖底泥重金属污染的生态风险评价[J]. 水土保持研究, 2006, 13(1): 11-14.
- [10] 陈静生,周家义. 中国水环境重金属研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [11] 毕春娟. 潮滩植物根系重金属的时空分布规律及其生物有效性研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2001.
- [12] 王国平,刘景双,张君枝,等. 湿地表层沉积物对重金属的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 325-328.
- [13] 林大松,徐应明,孙国红,等. 土壤 pH 值、有机质和含水氧化物对镉、铅竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 520-525.
- [14] Ashley J T. Adsorption of Cu (II) and Zn (II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acids[J]. Chemosphere, 1996, 33(9): 2175-2187.
- [15] 李光林,魏世强,青长乐,等. 镉在腐殖酸上的吸附与解吸特征[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1): 34-37.
- [16] 余贵芬,青长乐,牟树森,等. 汞在腐殖酸上的吸附与解析特征[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 601-606.
- [17] 蓝先洪. 中国主要河口沉积物的重金属地球化学研究[J]. 海洋地质动态, 2004, 20(12): 1-4.
- [18] 王贵,张丽洁. 海湾河口沉积物重金属分布特征及形态研究[J]. 海洋地质动态, 2002, 18(12): 1-5.
- [19] 王金瑾,于文娟. 水体沉积物重金属污染分析方法研究[J]. 科技创新与应用, 2013(24): 23-28.
- [20] 文方芳,贾伟,李桐,等. 北运河流域(北京段)养分资源估算与现状分析[J]. 中国农技推广, 2015, 31(10): 56-59.
- [21] 孙博思. 北京市区通惠河水系重金属污染现状研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2012.
- [22] 李莲芳,曾希柏,李国学,等. 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): 289-287.
- [23] 刘晓瑞,徐清,葛晓立,等. 密云水库沉积物中金属形态分析研究[J]. 中国科学, 2005, 35(S): 288-295.
- [24] 朱先芳,唐磊,季宏兵,等. 北京北部水系沉积物中重金属的研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(12): 2553-2562.
- [25] Vallee B L, Ulmer D D. Biochemical effects of mercury, cadmium and lead[J]. Annual Review of Biochemistry, 1972, 41: 92-108.
- [26] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [27] 曾海鹏,张仲鏖,余海旋,等. 广州河涌底泥重金属的化学形态分析和生物有效性研究[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2015, 2: 27-31.
- [28] 徐中华,时建伟,王宇,等. 十字河长江师范学院段底泥沉积物中重金属含量及化学形态分析[J]. 资源节约与环保, 2015, 1: 154-156.
- [29] 张晓静,朱凤鹏,胡清源,等. ICP-MS 同时测定土壤中 Cr, Ni, Cu, As, Tl 和 Pb[J]. 中国烟草学报, 2009, 15(6): 18-22.
- [30] 胡清源,李力,石杰,等. ICP-MS 法同时测定烟草中 17 种微量元素[J]. 化学通报, 2006(7): 540-543.
- [31] 陆书玉. 环境影响评价[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 163-164.
- [32] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [33] 单丹. 向海湿地沉积物中重金属污染现状及潜在生态风险评价[D]. 长春: 吉林农业大学, 2008.
- [34] 马建华,王晓云,候千,等. 某城市幼儿园地表灰尘重金属污染及潜在生态风险[J]. 地理研究, 2011, 30(3): 486-495.
- [35] 杨艳芳,李井海,杨天宇,等. 芜湖市龙窝湖湿地土壤重金属污染特征及潜在风险评价[J]. 城市环境与城市生态, 2013, 26(2): 11-19.
- [36] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river[J]. Geojournal, 1969, 2(3): 108.
- [37] 唐小平,黄桂林. 中国湿地分类系统研究[J]. 林业科学研究, 2003, 16(3): 531-539.
- [38] 陈同斌,郑袁明,陈煌,等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 117-122.
- [39] Zheng N, Wang Q, Liang Z, et al. Influence of sources on plutonium mobility and oxidation state transformations in vadose zone sediments[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(21): 7417-7423.
- [40] Han F X, Banin A. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. I: Under saturated conditions[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1997, 95(1/4): 399-423.