

铅锌矿区周边河流沉积物重金属污染 及潜在生态风险评价^{*}

林美浩

(福建省环境保护设计院有限公司, 福建 福州 350001)

摘要 为了解铅锌矿区采选活动对周边河流沉积物的影响, 以南方某县铅锌采选区域为研究对象, 采用典型抽样法在河流中布设 26 个沉积物样点, 测定 Hg、Cd、As、Pb、Cu、Ni、Cr、Zn 的含量, 分析其空间分布特征, 应用污染负荷指数法和潜在生态风险指数法开展生态环境风险评价。结果表明, Cu、Zn、Pb、Ni、As、Cd 高于福建省土壤背景值; 污染负荷指数为 0.97, 临近中等污染; 全流域潜在生态风险总体较低, 但在铅锌采选企业集中分布区域存在高风险区域。

关键词 重金属; 沉积物; 铅锌矿区; 污染评价; 生态风险评价

中图分类号: X826 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-2053 (2022) 05-0044-06

Pollutions and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in River Sediments around Pb-Zn Mines in Fujian Province

LIN Meihao

(Fujian Environmental Protection Design Institute Co., Ltd. Fuzhou, Fujian 350001, China)

Abstract Taking Pb-Zn mines in a county in the south as the research object, 26 sediment sampling points were arranged in the river by typical sampling method. The contents of Hg, Cd, As, Pb, Cu, Ni, Cr, and Zn were determined. The spatial distribution characteristics of each element are analyzed. Pollution load index method and potential ecological risk index method were used to evaluate ecological environmental risk. The results showed that the contents of Cu, Zn, Pb, Ni, As and Cd were higher than the background values of soil in Fujian Province. The pollution load index is 0.97, which is close to medium pollution. The potential ecological risk of the whole basin is generally low, but there are high-risk areas in the concentrated distribution area of Pb-Zn mines areas.

Key words heavy metal; sediments; lead-zinc mining; pollution evaluation; ecological risk assessment

在矿产资源长期的开采和利用过程中, 重金属通过大气沉降、地表水 (包括酸性矿山废水和选矿尾水) 和地下水渗流等途径向周围环境传输, 导致诸多河流流域受到重金属的严重污染^[1-2]。重金属污染具有隐蔽性、累积性、不可逆性等特点, 对人类及动植物的健康具有较大的危害^[3-7]。因此, 对铅锌矿采选区域的重金属污染状况、空间分布特征、生态风险进行探究具有重要意义。

研究流域所在地区矿产资源丰富, 主要矿种有铅、锌、铁等金属矿, 属于重金属污染综合防治“十二五”规划中划定的 138 个重点防治区域之一。随着历史上流域矿产资源的开采, 一方面排放的废水和废渣曾经出现过流域水体重金属超标, 另一方面河道内矿渣无序堆积对河道两岸居民的生存及周边耕地安全均造成较大威胁^[8]。为此, 本文以某县铅锌采选矿区周边河流沉积物为

^{*} 第一作者: 林美浩 (1988—), 男, 工程师, 主要从事生态环境保护工作, E-mail: 29521322@qq.com。

研究对象, 对 Hg、Cd、As、Pb、Cu、Ni、Cr、Zn 的含量进行检测分析, 同时开展空间分布特征和生态风险评价, 旨在为全面开展流域重金属治理提供基础数据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 研究流域概况

研究流域全长 51 km, 流域面积 1 385.5 km², 共有 10 条小支流 (图 1)。流域内分布 21 个铅锌采选企业, 其中 1# 支流 1 个铅锌采选企业、2# 支流 3 个铅锌采选企业、3# 支流 2 个铅锌采选企业、4# 支流 1 个铅锌采选企业、5# 支流 4 个铅锌采选企业、8# 支流 1 个铅锌采选企业、干流附近分布 9 个铅锌采选企业、其他支流 (6#、7#、9#、10# 支流) 无铅锌采选企业分布。

1.2 样品采集和分析

结合流域铅锌采选企业分布, 采用典型抽样法在研究流域范围中布设 26 个沉积物样点。采

样点包含干流 4 个点位 (文中编号记作 1、2、3、4)、小支流 22 个点位 (文中采用两位数编码, 首位为支流编号, 末位为顺序编号, 记作 11、12、13、21……71), 采样点位详见图 1。使用采泥器采集表层 (0~20 cm) 沉积物样品, 在剔除沉积物中植物、贝类等残体后装入干净的聚乙烯自封袋, 所有样品采集后, 立即送至实验室, 低温保存。

将采集的沉积物样品置于阴凉通风处, 待自然风干后, 剔除砂砾和植物残体, 研磨过 100 目筛, 装袋密封备用。沉积物 Pb、Zn、Cu、Cr、Cd、Ni 的总量采用 HNO₃-HCl-HF 消解, 原子吸收分光光度法测定 (德国赛默飞世尔 ICE3500); Hg 和 As 采用 HNO₃·3HCl 消解, 原子荧光测定 (北京海光 AFS-9530)^[9-10]。采用国家标准物质 GBW07428、空白和 20% 的平行样进行质量控制, 平行样品的相对标准偏差均小于 20%, 回收率为 80%~120%。

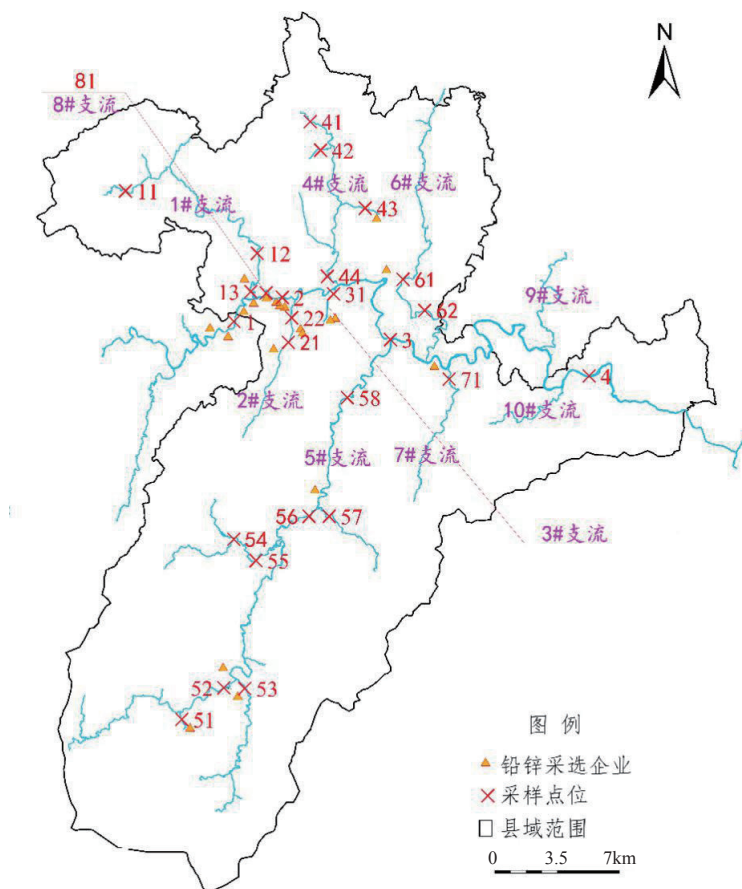


图 1 河流沉积物采样检测点位示意

Fig.1 Distribution of river sediment Sampling point

1.3 评价方法

沉积物中重金属污染的评价方法通常采用地累积指数法^[11-13]、污染负荷指数法^[14]、富集指数法^[15-16]、内梅罗综合污染指数法^[17-18]、潜在生态风险指数法^[14-17]等。每种方法都有其自身的优点，同时也有一定的局限性^[19]。因此，本文采用污染负荷指数法分析铅锌矿区周边沉积物污染空间分布特征，应用潜在生态风险指数法分析铅锌矿区周边沉积物潜在的生态风险，两种方法的介绍如下。

1.3.1 污染负荷指数评价 污染负荷指数法是由 Tomlinson 等提出的一种重金属污染水平评价方法，可以直观反映重金属对污染的贡献程度、重金属的变化趋势以及度，还可进一步反映各个重金属污染的时空变化特征^[20-22]。本文通过污染负荷指数法分析区域河流沉积物重金属空间分布，并在空间上与铅锌矿区叠加，可直观反映铅锌矿区与河流沉积物重金属的关系。污染负荷指数法具体计算如下：

$$CF_i = C_i / C_{0i};$$

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n};$$

$$PLI_{zone} = \sqrt[m]{PLI_1 \times PLI_2 \times \dots \times PLI_m}.$$

式中， C_i 为元素 i 的实测值，mg/kg； C_{0i} 为元素 i 的评价标准，mg/kg； n 为评价元素的个数； m 为采样点的个数； CF_i 为某单一金属最高污染系数，无量纲； PLI 为某点污染负荷指数，无量纲； PLI_{zone} 为评价区域污染负荷指数，无量纲；污染负荷指数分级标准如表 1 所示^[14]。

表 1 污染负荷指数分级标准

Table 1 Classification of pollution load index

污染负荷指数 Pollution load index	污染等级 Class of pollution
$PLI \geq 3$	极强污染
$2 \leq PLI < 3$	强污染
$1 \leq PLI < 2$	中等污染
$PLI < 1$	无污染

1.3.2 潜在生态风险指数评价 潜在生态风险指数法是由 Hakanson 提出的沉积物评价方法^[23]，用以评价重金属对生态环境的潜在危害。该方法将重金属的生态效应、环境效应与毒理学联系在一起，综合反映重金属对生态环境的影响潜力。本研究运

用潜在生态风险指数法对河流沉积物污染状况进行分析评价，为沉积物的污染治理提供基础数据支撑，其计算公式如下：

$$RI = \sum Er^i = \sum (Tr^i \times C_f^i) \quad C_f^i = \frac{C_i}{C_n^i}$$

式中， RI 为多重金属潜在生态风险指数，无量纲； Er^i 为单个重金属的潜在生态风险系数，无量纲； Tr^i 为各重金属的毒性相应系数，无量纲； C_f^i 为某一重金属的污染系数，无量纲； C_i 为样品浓度实测值，mg/kg； C_n^i 为参照值，由于区域矿产资源分布较多，参照福建省土壤背景 95% 分位值。Hg、Cd、As、Pb、Cu、Ni、Cr 和 Zn 的毒性响应因子分别为 40、30、10、5、5、5、2 和 1^[24]；潜在生态风险指数法分级标准如表 2 所示^[23]。

表 2 潜在生态风险指数法分级标准

Table 2 Pollution classification by potential ecological risk index

Er^i	RI	潜在生态风险指数 Potential ecological risk index
$Er^i < 40$	$RI < 150$	低
$40 \leq Er^i < 80$	$150 \leq RI < 300$	中等
$80 \leq Er^i < 160$	$300 \leq RI < 600$	高
$160 \leq Er^i < 320$	$RI \geq 600$	很高
$Er^i \geq 320$	/	极高

2 结果与分析

2.1 沉积物重金属含量特性

沉积物中重金属含量统计见表 3。表 3 显示不同重金属含量之间的差异很大，各元素含量平均值由大到小排序为：Pb、Zn、Cu、Ni、Cr、As、Cd、Hg。从平均值的数值来看，Cu、Zn、Pb、Ni、As、Cd 高于土壤背景值（由于区域矿产资源分布较多，背景值选取福建省土壤背景 95% 分位值）^[25]，Cr、Hg 低于土壤背景值；从全组数据分析，超过背景值比例达 47.2%。对 8 种重金属元素的变异系数进行分析，变异值由大到小依次为 Cd（1.62）、As（1.39）、Hg（1.25）、Pb（1.11）、Cu（1.06）、Cr（0.55）、Zn（0.49）、Ni（0.24），除 Ni 为中等变异外，其余重金属元素变异系数均大于 0.3，均为强变异。

2.2 沉积物污染空间分布特征

结合表 1 的等级划分标准和污染负荷指数法

表 3 沉积物中重金属含量
Table 3 Heavy metal contents of sediment mg · kg⁻¹

统计量 Statistics	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	As	Hg	Cd
最小值 Min	9	96	15	19	32	1.0	0.046	0.008
最大值 Max	391	635	1510	124	83	116.0	0.784	4.800
中位数 Median	81	280	227	41	62	10.5	0.077	0.280
平均值 Mean	92	303	309	46	60	17.7	0.110	0.630
标准差 Standard deviation	98	149	341	25	15	24.7	0.140	1.020
变异系数 Coefficient of variation	1.06	0.49	1.11	0.55	0.24	1.39	1.25	1.62
福建省土壤背景 95% 分位值	55	158	83	101	43	14.5	0.224	0.234

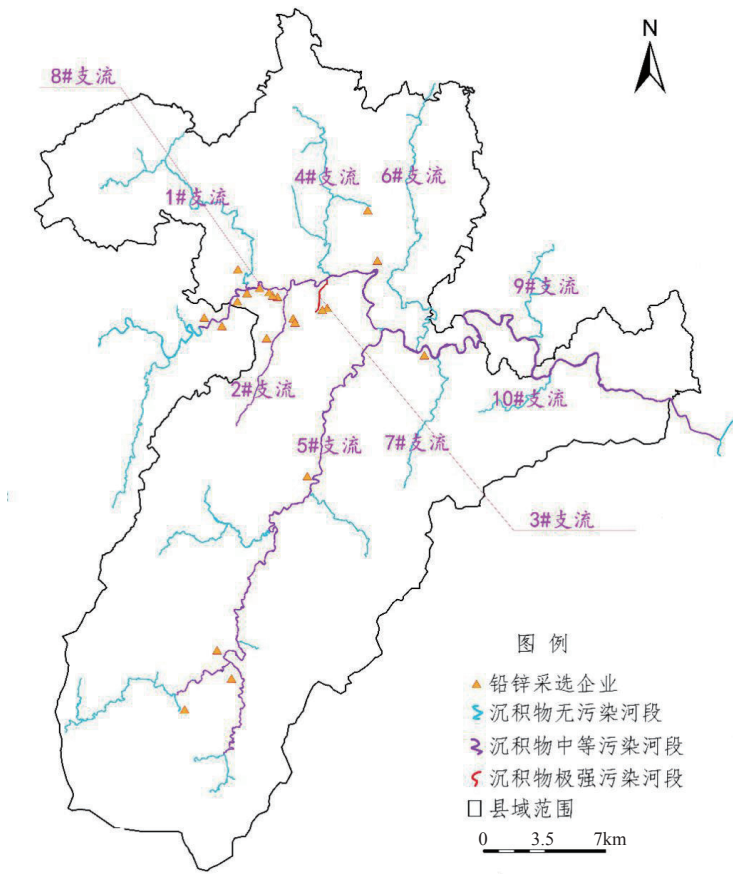


图 2 河流沉积物重金属污染程度及分布情况示意
Fig.2 Pollution level and distribution of heavy metals

的评价结果（表 4）可知，26 个采样点污染负荷指数平均值为 1.09，最大值为 3.25，最小值为 0.35；评价区域污染负荷指数为 0.97，临近中等污染。从表 4、图 2 可以看出，1 个极强污染点位

于 8# 支流，主要受集中的铅锌采选企业影响；10 个中等污染点位于铅锌采选企业分布较多的干流、2# 支流、5# 支流等河流；无污染点位于无铅锌选矿企业分布的 6#、7#、9#、10# 支流等河流。

表 4 污染负荷指数法评价结果

Table 4 Evaluation results of pollution load index-based

分级 Classification	污染程度 Pollution degree	污染负荷指数 Pollution load index	污染频率 / % Pollution frequency
1	无污染	< 1	57.7
2	中等污染	1~2	38.5
3	强污染	2~3	0
4	极强污染	≥ 3	3.8

2.3 沉积物中重金属的生态风险

对研究流域潜在生态风险进行分析(表 5), 单一重金属的潜在生态风险系数平均值由大至小的排序为 Cd (80.2) > Hg (20.3) > Pb (18.6) > As(12.2)>Cu(5.48) > Ni(7.0)>Zn(1.9)> Cr(0.9)。其中 Cd 的平均潜在生态风险系数较高, 达到高生态风险程度, 其 Er^i 值范围为 10.3~615.4, 最大风险点位于 3# 小支流上(对应 31 号采样点), 由图 3 可知该点位与 Er^i 指标平均值有显著差异。其他 7 种重金属的潜在生态风险系数平均值较低, 属于低生态风险程度。此外, 该流域的综合潜在风险

指数 RI 值范围为 41.7~845.9, 平均值为 149.5。其中很高生态风险点位 1 个, 高生态风险点位 1 个, 中等生态风险点位 4 个, 低生态风险点位 20 个, 分别占总点位数的 3.8%、3.8%、15.4% 和 76.9%, 总体潜在生态风险较低。

3 结论与讨论

研究流域表层沉积物中重金属 Cu、Zn、Pb、Ni、As、Cd 高于土壤背景值, 超过背景值比例达 47.2%, 重金属存在明显的集聚现象且受到了铅锌企业采选活动的影响。污染负荷指数评价表明, 河流域 26 个采样点中有 42.3% 的位点存在不同程度的污染。全流域污染负荷指数为 1.09, 属于中等污染水平。由图 2 分析可知沉积物污染程度与铅锌采选企业具有相关性, 污染等级为极强污染和中等污染主要集中在铅锌采选企业周边, 而无铅锌采选企业分布的 4 条支流沉积物无污染。另外, 根据现场调查发现, 流域内分布的 21 个铅锌采选企业粉尘仅通过洒水降尘等简易除尘方式治理、酸性废水和初期雨水未收集治理。因此, 本

表 5 潜在生态风险指数评价结果

Table 5 Potential ecological risk index-based evaluation results

参数类型 Parameter type	Er^i								RI
	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	As	Hg	Cd	
范围	0.8~35.8	0.6~4.0	0.9~91.0	0.4~2.5	3.7~9.6	0.7~80.0	8.2~140.0	10.3~615.4	41.7~845.9
平均值	8.4	1.9	18.6	0.9	7.0	12.2	20.3	80.2	149.5
单项风险程度	低生态风险	低生态风险	低生态风险	低生态风险	低生态风险	低生态风险	低生态风险	高生态风险	低生态风险

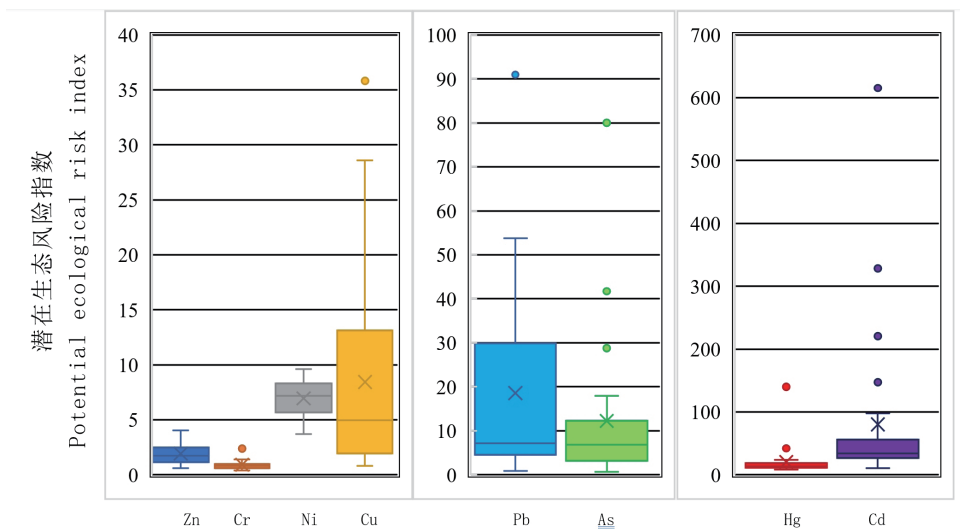


图 3 河流沉积物重金属潜在生态风险指数

Fig.3 Potential ecological risk indices of heavy metals in fluvial deposit

文认为河流沉积物受到铅锌采选企业活动影响,建议优先采取污染源头防控措施,对21个铅锌采选企业实施过滤除尘等颗粒物治理升级改造、酸性废水、初期雨水收集处理减少径流污染等措施。

被研究流域8种重金属的潜在生态风险由大至小的排序为 $Cd > Hg > Pb > As > Cu > Ni > Zn > Cr$,潜在生态风险最大的单一重金属元素为Cd,属于高生态风险,其中31号采样点尤为突出。流域的综合重金属潜在生态风险指数结果表明,流域总体潜在生态风险较低。目前,常用的沉积物重金属治理技术分为原位修复和异位修复^[26]。其中,原位修复是指直接采用物化固化、生物富集等方法降低河道底泥重金属的方法,适用于受污染程度较轻的河段,其见效慢;异位修复是指对受污染沉积物进行工程疏浚、清挖后再进行处理的方法,适用于受污染程度较重的河段,其见效快,但清挖过程容易产生二次污染。综上,结合研究区域的污染情况,本文建议先对21个铅锌采选企业进行有效治理,切断污染源输入途径后采取原位修复法进行治理。

参考文献

- [1] 顾会,赵涛,高月,等.贵州省典型铅锌矿区土壤重金属污染特征及来源解析[J].地球与环境,2022(50): 348-357.
- [2] 林娜娜,许秋瑾,胡小贞,等.江西崇义县小江流域重金属污染现状及评价[J].环境科学研究,2014,27(9): 1051-1060.
- [3] 汪庆,张亚薇.农田土壤重金属污染风险管控研究[J].农学学报,2020,10(9): 25-28.
- [4] 李悦昭,陈海洋,孙文超.“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析[J].环境科学,2020,41(6): 2646-2652.
- [5] 陈明,蔡青云,徐慧,等.水体沉积物重金属污染风险评估研究进展[J].生态环境学报,2015,24(6): 1069-1074.
- [6] 谭琳,肖丽娜,江瑶,等.森林土壤重金属空间分布特征及污染评价:以华南沿海地区为例[J].林业与环境科学,2021,37(1): 116-121.
- [7] 孙冬晓,曲仡,邹祖有,等.基于地累积指数法的连平县林地土壤重金属污染评价[J].林业与环境科学,2022,38(2): 147-152.
- [8] 林娜娜,胡小贞,许秋瑾,贾建丽.江西扬眉江流域重金属污染现状及治理对策[C]//2013年水资源生态保护与水污染控制研讨会论文集,2013: 166-176.
- [9] 匡芸芬,胡春华,吴根林,等.结合主成分分析法(PCA)和正定矩阵因子分解法(PMF)的鄱阳湖丰水期表层沉积物重金属源解析[J].湖泊科学,2020,32(4): 994-976.
- [10] 韩志轩,王学求,迟清华,等.珠江三角洲冲积平原土壤重金属元素含量和来源解析[J].中国环境科学,2018,38(9): 3455-3463.
- [11] 李星谕,李朋,苏业旺,等.汤逊湖表层沉积物重金属污染与潜在生态风险评价[J].环境科学,2022(2): 859-866.
- [12] 陈盟,潘泳兴,黄奕翔,等.阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析[J].环境科学,2022,43(10): 177-190.
- [13] 张文慧,许秋瑾,胡小贞,等.山美水库沉积物重金属污染状况及风险评价[J].环境科学研究,2016,29(7): 1006-1013.
- [14] 杨安,邢文聪,王小霞,等.西藏中部河流、湖泊表层沉积物及其周边土壤重金属来源解析及风险评价[J].中国环境科学,2020,40(10): 4557-4567.
- [15] 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清,等.博尔塔拉河河水、表层底泥及河岸土壤重金属的污染和潜在危害评价[J].环境科学,2015,36(7): 2422-2429.
- [16] 刘德浩,廖文莉,陈智涛,等.潼湖湿地土壤重金属污染现状及生态风险评价[J].林业与环境科学,2021,37(5): 61-68.
- [17] 杨帆,袁隆湖,黎一夫,等.湖南省主要水系底泥重金属污染特征及其生态风险评价[J].生态学报,2022,42(5): 1934-1946.
- [18] 李良忠,杨彦,蔡慧敏,等.太湖流域某农业活动区农田土壤重金属污染的风险评价[J].中国环境科学,2013,33(S1): 60-65.
- [19] 解兴春,白梅,李应飞,等.底泥重金属污染评价方法对比分析:以云南某地河流、湖泊为例[J].环境科学导刊,2022,41(2): 79-89.
- [20] ABUBAKAR U S, ZULKIFLI S Z, ISMAIL A. Heavy metals bioavailability and pollution indices evaluation in the mangrove surface sediment of Sungai Puloh, Malaysia[J]. Environmental Earth Sciences, 2018, 77(6): 225.
- [21] 于霞,安艳玲,吴起鑫,等.赤水河流域表层沉积物重金属的污染特征及生态风险评价[J].环境科学学报,2015,35(5): 1400-1407.
- [22] 易雨君,王文君,宋劼.长江中下游底泥重金属污染特征、潜在生态风险评价及来源分析[J].水利水电技术,2019,50(2): 1-7.
- [23] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980,14(8):975-1001.
- [24] 张杰,郭西亚,曾野,等.太湖流域河流沉积物重金属分布及污染评估[J].环境科学,2019,40(5): 2202-2210.
- [25] 魏复盛,陈静生,吴燕玉,等.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990.
- [26] 任杰,白莉,李军,等.太湖表层沉积物重金属污染评价与来源分析[J].地球与环境,2021,49(4): 416-427.