

冶金工业园周边水域底泥中重金属的污染评价

刘雅瑾, 雷国元

(武汉科技大学资源与环境工程学院, 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:对冶金工业园周边直排水域底泥的重金属污染进行研究,结果表明,底泥中 Cr、Ni 的含量分别为 9800 $\mu\text{g/g}$ 、1400 $\mu\text{g/g}$,分别达到中国湖泊底泥重金属含量背景值的 145.08 倍和 26.41 倍。厌氧条件下,底泥中 Cr、Ni 向上覆水体的释放量分别为 491.9 $\mu\text{g/m}^2$ 、807.3 $\mu\text{g/m}^2$;转为好氧条件后,相应的释放量分别为 370.8 $\mu\text{g/m}^2$ 、475.5 $\mu\text{g/m}^2$ 。厌氧条件下,底泥中重金属可交换态和氧化结合态所占总量的比例增加,泥/水界面 E_h 下降, pH 值降低,促进了底泥中重金属向上覆水的释放。底泥中 Cr、Ni 生物有效态含量占总量的比例 (B/T) 分别为 2.08%、19.26%。根据研究,实际工程中,建议增加泥/水界面 pH 值、人工曝气、设置植物浮床、设置微生物活性覆盖层等,抑制底泥中重金属向上覆水的释放。

关键词:底泥;重金属;释放量;厌氧;好氧

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.021

中图分类号:TD989;X52 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0090-06

某冶金工业园由三家钢铁企业,钢铁品种各不相同,经过十多年生产,已使周围水环境受到重金属污染。水环境污染成因可能是现实企业生产废水不达标排放,也可能是污染底泥中重金属向上覆盖水的释放。底泥污染问题是历史遗留问题,其对现实环境的影响一直受到研究者的关注^[1-2]。但是,有关冶金工业园污染底泥对现实环境的影响问题,国内外文献鲜见报道。因此,研究冶金工业园周边水体底泥中重金属的形态分布特征及其影响因素,评估其潜在生态风险,将有助于我们控制底泥重金属向上覆水的迁移,防范环境风险。

1 试验材料与方法

1.1 取样

某冶金工业园周边有一条河流,各厂雨水管与小河相连。该河道水深 1~5 m,终点经排水闸与外界水域相连。河水实测电导率为 31925 S/m。在河道中选择 A、B 两个取样点获取底泥,以此比较地表径流的稀释作用对底泥中重金属特性的影响。

1.2 试验装置

为研究水体环境对底泥特性及底泥中重金属向上覆水释放的影响,设计了两套模拟装置,装置由

内、外径分别为 8 cm、9 cm 的筒状有机玻璃制成,总高度为 60 cm。用干净的橡胶塞封口。底泥样品放入柱中,按照底泥/水深的实际比例 (1/3) 设置底泥和上覆水的高度,配水的电导率与实际相同。试验装置见图 1。

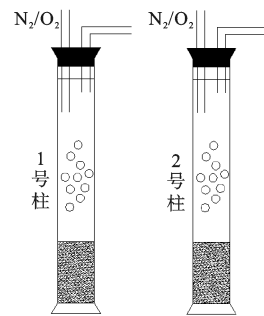


图1 底泥-水原柱模拟试验装置

Fig. 1 Instrument for simulating experiments of sediment-water cores

底泥-水界面的厌氧和好氧状态分别模拟污染条件和修复条件,“厌氧-好氧”可以研究氧化还原条件对底泥中重金属的形态分布特征及其向上覆水体释放的影响。先氮气曝气模拟厌氧条件,溶解氧浓度控制在 0~0.5 mg/L,试验时间 36 d;之后,空

气曝气模拟好氧条件,溶解氧浓度控制在 9 ~ 10 mg/L,试验时间 36 d。试验中,定期取水样、泥样进行检测,测定泥/水界面处溶解氧(DO)和氧化还原电位(E_h)。试验在遮光、25°C 的条件下进行。

1.3 检测方法

底泥在 80°C 的条件下烘干后,筛除石块、碎沙等颗粒物,碾磨过筛 0.15 mm,筛下部分四分法缩分得到样品,密封保存待测。

1.3.1 底泥中生物有效态含量

采用 EDTA 作为生物有效性的重金属提取剂^[3,4],提取液组成为:0.02 mol/L Na_2EDTA + 0.5 mol/L HAC + 0.5 mol/L NH_4AC , pH 值为 4.65。取 1 g 泥样,加入 10 mL 提取液,振荡离心 0.5 h 后,上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后待测,根据测定值计算其生物有效态含量。

1.3.2 底泥中重金属总量

底泥中重金属 Cr、Ni 含量测定分别参照 GB/T 17137-1997、GB/T 17137-1997 的方法^[5]。

1.3.3 底泥中不同形态重金属的含量

采用由欧共体标准测量及检测委员会推荐的 BCR(the Community Bureau of Reference) 三步提取法来分析底泥中不同形态的重金属含量,BCR 提取法将底泥中重金属的赋存形态划分为四种:F1(水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态)、F2(铁锰氧化物结合态)、F3(有机物及硫化物结合态)和 F4(残渣态)四种形态^[6]。

1.3.4 泥/水界面处上覆水体中重金属的含量

取泥/水界面处上覆水水样 25 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤后待测。

上述待测液中重金属含量均用德国耶拿火焰原子吸收光谱仪 novAA 350(火焰原子吸收法)测定。

1.3.5 可溶性有机质(DOM)的含量

将风干后的土样与去离子水(泥/水比 1:10)置于离心管中,于 20°C、200 r/min 条件下振荡 12 h 后离心,上清液经 0.45 μm 滤膜过滤,用美国阿波

罗 9000 TOC 总有机碳分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 底泥中重金属含量及潜在生态风险评价

A#底泥中的重金属 Cr、Ni 含量分别为 9800 $\mu\text{g/g}$ 、1400 $\mu\text{g/g}$,B#底泥中的重金属 Cr、Ni 含量分别为 1200 $\mu\text{g/g}$ 、230 $\mu\text{g/g}$;A#底泥中 Cr、Ni 含量分别达到中国湖泊底泥重金属含量背景值的 145.08 倍和 26.41 倍,B#底泥含量分别为背景值的 17.76 倍和 4.34 倍^[7]。上述数据表明底泥中重金属污染较为严重,地表径流对底泥中重金属含量有稀释作用。

引入 Hakanson 提出的评价底泥中重金属潜在生态风险指数法^[8],对 Cr 和 Ni 两种重金属进行了潜在生态风险评价,这种指数法包含了单项污染系数、毒性响应系数和单项生态危害系数,用公式(1)表示如下:

$$RI = \sum_{i=1}^n Er^i = \sum_{i=1}^n Tr^i C_f^i = \sum_{i=1}^n Tr^i \frac{C_{\text{表层}}^i}{C_n^i} \quad (1)$$

式中:RI 为潜在生态风险指数; Er^i 为单项潜在生态危害系数; Tr^i 为某一种金属的毒性响应系数; C_f^i 为单项污染系数; $C_{\text{表层}}^i$ 为表层底泥中重金属浓度实测值; C_n^i 为参比值(中国湖泊底泥重金属含量背景值)。

表 1 为重金属潜在生态风险评价指数的分级标准和根据标准对底泥中重金属的潜在风险进行的评价,其结果为:A#底泥中 Cr、Ni 的单项污染系数分别为 145.08、26.41,均属于很强污染,分别具有很强生态危害和强生态危害;B#底泥中 Cr 和 Ni 的单项污染系数分别为 17.76 和 4.34,分别属于很强污染和强污染,Cr 和 Ni 的单项潜在生态风险系数为 35.52 和 21.70,均具有轻微生态危害。评价结果表明,A#底泥中 Cr、Ni 的生态危害较强,可能会发生二次污染,影响周围水质安全,因此,需加强对底泥中的重金属 Cr、Ni 的关注和治理。

表 1 底泥中重金属潜在生态风险指数法评价标准及结果

Table. 1 Grade standard and result of the potential ecological risk of heavy metals in sediment

泥样	元素	实测值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	参比值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	单项污 染系数	污染 程度	毒性响 应系数	单项潜在生 态危害系数	潜在生态 风险程度
重金属潜在 生态风险等 级划分标准				$C_f^i < 1$	轻度污染		$Er^i < 40$	轻微生态危害
				$1 \leq C_f^i < 3$	中等污染		$40 \leq Er^i < 80$	中等生态危害
				$3 \leq C_f^i < 6$	强污染		$80 \leq Er^i < 160$	强生态危害
				$C \geq 6$	很强污染		$160 \leq Er^i < 320$	很强生态危害
							$Er^i \geq 320$	极强生态危害

泥样	元素	实测值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	参比值 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	单项污 染系数	污染 程度	毒性响 应系数	单项潜在生 态危害系数	潜在生态 风险程度	
底泥中重 金属污染 情况	A [#] 样	Cr	9800	67.55	145.08	很强污染	2	290.16	很强生态危害
		Ni	1400	53.02	26.41	很强污染	5	132.05	强生态危害
	B [#] 样	Cr	1200	67.55	17.76	很强污染	2	35.52	轻微生态危害
		Ni	230	53.02	4.34	强污染	5	21.70	轻微生态危害

2.2 环境条件对重金属形态分布及其释放的影响

底泥中不同形态的重金属向上覆水体的释放能力不同,水溶态、离子交换态存在的重金属比较活跃,容易被置换出来,并向上覆水体释放;pH 值较低时,碳酸盐结合态易被植物利用;氧化电位较低时,铁锰氧化结合态会释放出来,对植物具有潜在的风险;而以残渣态存在的重金属能稳定的保留在底泥中,环境效应相对较弱^[9]。

2.2.1 泥/水界面处上覆水理化条件的变化

E_h 、pH 值、有机质含量是影响底泥中重金属向上覆水释放的重要因素。氧气充足时,微生物活动旺盛,可溶性有机质含量下降^[10]; E_h 较低时,底泥中重金属处于还原环境,重金属中铁锰氧化态含量易释放出来;pH 值下降时土壤中重金属易溶解出来。厌氧、好氧条件下,底/水界面理化条件的变化见表 2,厌氧条件下,底泥中可溶性有机质含量增加,泥-水界面 pH 值下降,氧化还原电位下降;好氧条件下,结果与之相反。厌氧条件下,底泥中有机质经过微生物水解酸化作用后,可溶性有机物含量上升,pH 值下降。好氧条件下,好氧菌降解可溶性有机物和有机酸,可溶性有机物含量下降,pH 值上升。所以,泥/水界面处的理化条件是由微生物生理活动与外界环境相互作用决定的。

在模拟实验中,底/水界面处 E_h -pH 值之间的关系见图 2。两样中,随着 pH 值的增大,厌氧条件下 E_h 降幅大于好氧条件下的。由此可见,厌氧条件下,增加界面处的 pH 值,其 E_h 降低更加明显,底泥重金属的铁锰氧化结合态释更易释放出来。

表 2 厌氧好氧条件下理化条件的变化

Table. 2 The changes of physio-chemical conditions during the anaerobic and the aerobic cultivation process

理化条件	A [#] 样			B [#] 样		
	原样	厌氧	好氧	原样	厌氧	好氧
pH 值	7.91	7.61	8.41	7.84	7.55	8.35
E_h /mV	65	-198	224	53	-216	171
可溶性有机质 /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.7593	0.9794	0.6283	0.6527	0.6925	0.5485

2.2.2 环境条件对底泥中重金属释放的影响

厌氧、好氧条件下,上覆水中 Cr、Ni 浓度随时间的变化见图 3,厌氧阶段初期,A[#]、B[#]样上覆水中 Ni 浓度迅速上升,分别由 74.1 $\mu\text{g/L}$ 、93.6 $\mu\text{g/L}$ 上升至 129.6 $\mu\text{g/L}$ 、118.5 $\mu\text{g/L}$,Cr 浓度分别由 48.9 $\mu\text{g/L}$ 、52.5 $\mu\text{g/L}$ 上升至 82.7 $\mu\text{g/L}$ 、67.2 $\mu\text{g/L}$,底泥 A[#]样中 Cr、Ni 的含量偏高,相应的上覆水体中 Cr、Ni 的含量也偏高;好氧阶段(36 d 后),上覆水中的 Cr、Ni 含量均有下降的趋势。所以,厌氧条件有利于底泥中 Cr、Ni 向上覆水释放,释放量与底泥中重金属含量正相关。

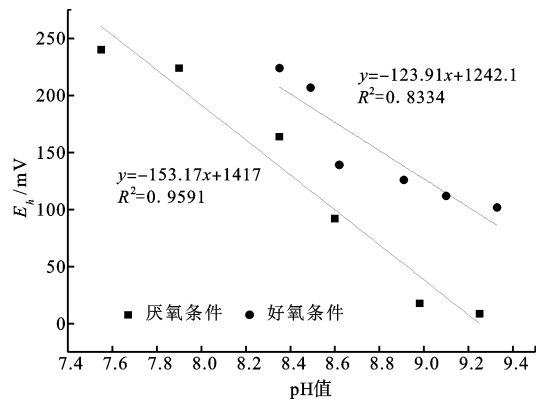
厌氧、好氧条件下,底泥中重金属向上覆水释放量计算公式如下:

$$F(X)_t = (X_{\text{峰值}} - X_0) V / A \quad (2)$$

其中, $F(X)_t$ 为厌氧好氧条件下 td 内单位面积底泥中重金属 X 的释放量($\mu\text{g}/\text{m}^2$), X_0 、 $X_{\text{峰值}}$ 分别为 X 元素的初始浓度和好氧厌氧条件下释放的峰值浓度($\mu\text{g/L}$), V 为培养柱中上覆水的体积(L), A 为培养柱的表面积(m^2)。计算结果见表 3。由表 3 可以看出,重金属单位面积释放量跟底泥中重金属含量正相关。

表 3 重金属的单位面积释放量
Table. 3 The release of heavy metals

编号	F(Cr)		F(Ni)	
	A [#] 样	B [#] 样	A [#] 样	B [#] 样
厌氧	491.6	213.8	807.3	362.2
好氧	370.8	138.1	475.5	206.6
底泥中重金属含量 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	9800	1400	1200	230



(a) A[#]样

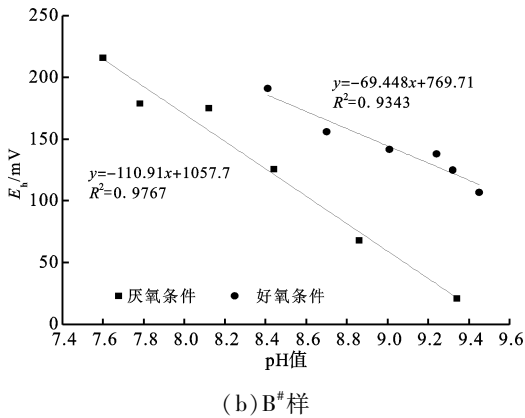


图2 pH 值与 Eh 之间的关系

Fig. 2 The relationship between pH and E_h

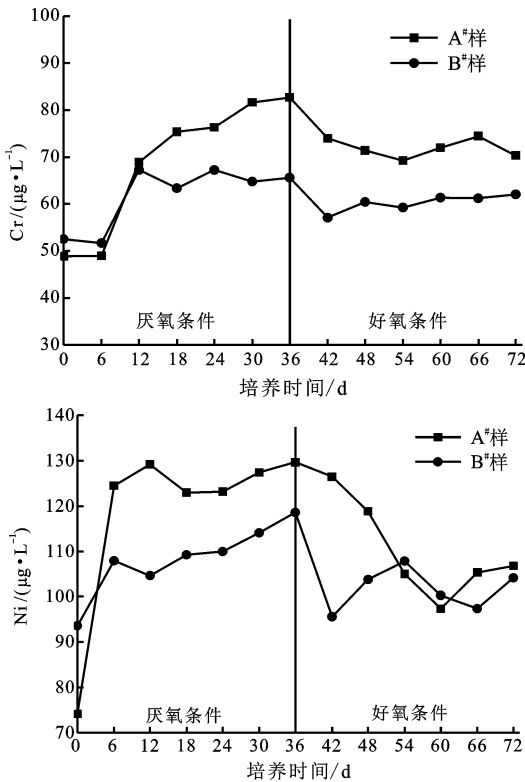


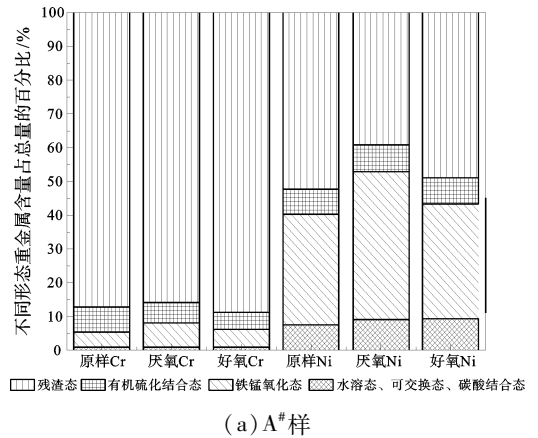
图3 重金属变化特征

Fig. 3 The variation characteristics of heavy metals

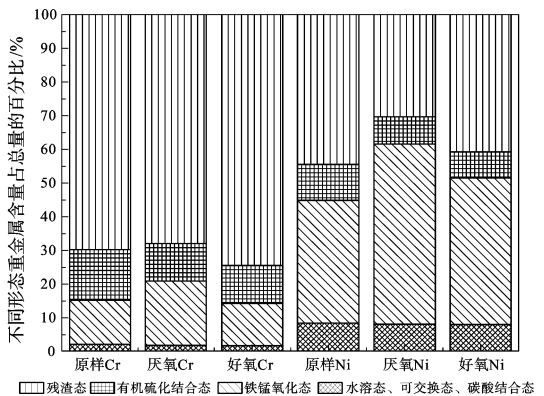
2.2.3 好氧/厌氧条件下底泥中重金属形态分布的特征变化

底泥中重金属的环境效应与其赋存形态相关,当底泥/水界面处环境化学条件发生变化时,底泥中可交换态 F1 (水溶态+离子交换态+碳酸盐结合态)、可还原态 F2 (铁锰氧化物结合态)、F3 (有机物及硫化物结合态) 和 F4 (残渣态) 四种形态的环境效应和迁移能力都会随之发生变化,并可能给上覆水水质带来二次危害。

不同环境条件下底泥中重金属的赋存形态分布见图4。由此可以看出,厌氧、好氧条件对底泥中重金属形态分布特征产生了明显影响。厌氧条件下,残渣态重金属比例减小,厌氧条件下,泥/水界面 E_h 下降,pH 值降低,底泥中重金属可交换态和铁锰氧化结合态所占总量的比例增加;转为好氧条件后,结果与之相反。因此,由厌氧条件转为好氧条件后,两样中,Cr 的三种易释放组分 (F1+F2+F3) 占总量的比例分别由 14.22%、31.87% 降低至 12.82%、30.20%,Ni 的相应比例分别由 60.85%、69.59% 降低至 50.99%、59.15%。所以,人工曝气,可使底泥重金属由易释放组分向难释放组分转化,有利于降低因底泥重金属释放带来环境危害。



(a) A#样



(b) B#样

图4 底泥中重金属含量

Fig. 4 The content of heavy metals in sediment

对比 A# 与 B# 原样中 Cr、Ni 赋存形态分布特征发现,B#中 Cr、Ni 的 F1、F2 结合态重金属占总量的比例均高于 A#中 Cr、Ni 的相应的比例。两样中,Cr 的 (F1+F2) 结合态占总量的比例分别为 5.41%、15.09%,Ni 的相应比例为 40.37%、44.67%。上述数据表明,Ni 的易释放组分占总量的比例明显高于 Cr 的相应比例,Ni 比 Cr 有更强的释放能力。

2.3 底泥中重金属生物有效态含量

底泥中重金属的提取结果见表4,泥样中,Cr的生物有效态含量占总量的比例 B/T 为 2.08% 和 3.08%,Ni 的 B/T 为 19.26% 和 46.61%。根据重金属中不同赋存形态的分析结果表明,B/T 值与底泥中重金属可交换态和氧化结合态所占总量的比例正相关。Ni 有较高的生物有效性,因为 Ni 主要以比较活泼的可还原态形式存在。

表4 底泥中重金属的生物有效态含量

Table.4 The content of the bioavailability of heavy metals in sediment

项目	A [#] 样		B [#] 样	
	Cr	Ni	Cr	Ni
含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	203.7	269.7	37.0	107.2
比例/%	2.08	19.26	3.08	46.61

3 控制底泥重金属向上覆水释放的技术措施

根据上述环境条件变化对底泥中重金属释放的影响机制,实际工程中可以创造一定的环境条件来控制底泥中重金属的释放。Liu 等人采用人工曝气、生物包装盖、生态砖盖、植物浮床依次串联来控制某河道底泥中重金属的释放^[11]。人工曝气处理系统使溶氧浓度保持在 6 mg/L 左右。生物填料覆盖层长度为 42 m、截面积为 19 m²,水力停留时间为 2h。生态砖覆盖层长度为 30 m、面积为 310 m²,多孔生态砖是由微生物、豆豉芽孢杆菌(fermented soybean bacillus),多孔矿物颗粒和强碱性火山灰水泥制成。植物浮床面积为 11500 m²,由常绿植物(西伯利亚鸢尾,占 45%)、半常绿植物(鸢尾,占 45%)、观赏植物(美人蕉,占 10%)组成。底泥中 Cr 的释放速率平均降低 59.3%,上覆水 Cr 浓度平均降低 53.3%;Cu、Pb 控制也获得较好的效果。

人工曝气对底泥重金属释放虽有较强的抑制作用,但扰动局部底泥使其再悬浮,促进可交换态重金属释放可投加石灰或螯合剂等以抑制其负面效应^[12-13]。

4 结 论

(1)冶金工业园周边水域底泥中 Cr、Ni 的含量分别达到中国湖泊底泥重金属含量背景值的 145.08 倍和 26.41 倍,该工业园底泥中 Cr、Ni 污染较为严重,地表径流对底泥中重金属含量有稀释作用。

(2)厌氧条件下,底泥中 Cr、Ni 向上覆水体的释放量分别为 491.9 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、807.3 $\mu\text{g}/\text{m}^2$;转为好

氧条件后,相应的释放量分别为 370.8 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、475.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$;厌氧条件下底泥中重金属可交换态和氧化结合态所占总量的比例增加,泥/水界面氧化还原电位下降,pH 值降低,增加了底泥中重金属向上覆水的释放。底泥样品中 Cr、Ni 的 B/T 值分别为 2.08% 和 19.26%,B/T 值与底泥中重金属的可交换态和氧化结合态所占总量的比例正相关,Ni 有较高的生物有效性。

(3)根据底泥重金属释放机制,实际工程中,可通过增加泥/水界面 pH 值、人工曝气、设置植物浮床和微生物活性覆盖层等措施抑制底泥中重金属向上覆水的释放。

参考文献:

- [1] Taylor K G, Owens P N. Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities [J]. Journal of Soils&Sediments, 2009, 9(4): 281-303.
- [2] Rossi L, Chèvre N, Fankhauser R, et al. Sediment contamination assessment in urban areas based on total suspended solids. [J]. Water Research, 2013, 47(1): 339-350.
- [3] Quevauviller P, Lachica M, Barahona E, et al. Certified reference material for the quality control of EDTA-and DTPA-extractable trace metal contents in calcareous soil (CRM 600) [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1998, 360(5): 505-511.
- [4] Tarvainen T, Kallio E. Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland [J]. Applied Geochemistry, 2002, volume 17(8): 975-980.
- [5] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [6] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1): 57-61.
- [7] 滑丽萍, 华路, 高娟, 等. 中国湖泊底泥的重金属污染评价研究 [J]. 土壤, 2006, 38(4): 366-373.
- [8] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [9] 廖自基. 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [10] 王新明, 盛国英, 傅家谟, 等. 广州感潮河段底泥有机质特征 [J]. 沉积学报, 1997: 232-235.
- [11] Liu M, Wang R, Huang J. Effects of in situ biological treatments on heavy metal release of urban river sediment [J]. China Environmental Science and Engineering frontie, 2014, 8(4): 607-615.