

湘西河流表层沉积物重金属污染特征 及其潜在生态毒性风险

朱 程, 马陶武*, 周 科, 刘 佳, 彭巾英, 任 博

(吉首大学生物资源与环境科学学院, 湖南 吉首 416000)

摘要:花垣河和峒河是湘西地区受到锰矿和铅锌矿生产影响严重的两条河流。通过表层沉积物采样分析了 Cd、Pb、Cu、Ni、Cr、Zn 和 Mn 的总量, 根据 BCR 连续提取程序分析沉积物样品中重金属的地球化学赋存形态, 采用内梅罗指数法和地积累指数法评价了沉积物重金属污染特征, 根据重金属的富集程度探讨了重金属污染来源, 采用淡水生态系统沉积物质量基准 (SQGs, TEL/PEL) 和毒性单位评价了花垣河和峒河沉积物中重金属元素的生态毒性风险。结果表明, 花垣河和峒河绝大多数位点的表层沉积物中 Cd、Pb、Cu、Ni、Cr、Zn 和 Mn 的总量高于参照点, 形成严重的复合污染, 花垣河沉积物中重金属的污染水平明显高于峒河, 但沿程变化规律不明显, 而峒河沉积物中重金属的沿程变化较有规律, 即上游含量低, 中下游含量较高。两条河流表层沉积物中富集程度居前列的均为 Cd、Pb、Zn 和 Mn。花垣河和峒河沉积物重金属污染主要来源于矿业生产所产生废渣和废水的点排放。在花垣河和峒河的大多数位点, Cd、Pb 和 Mn 的形态具有共同特征, 其生物可利用态均较大幅度地超过生物不可利用态, 而且 Mn 和 Cd 的生物可直接利用态所占比例远高于其它重金属, 而 Cu 和 Cr 的生物可直接利用态所占比例很低。花垣河沉积物中 Cd、Pb 和 Zn 在所有位点极大地超过 PEL, 在峒河中下游, Cd、Pb、Ni 和 Zn 超过 PEL, 具有较大的潜在生物毒性。除上游 S1 位点外, 花垣河的其余各位点都具有明显的急性毒性, 峇河中下游各位点具有明显的急性毒性, 这些河段需要重点治理。

关键词:花垣河; 峇河; 河流沉积物; 重金属; 生态毒性; BCR 连续提取程序; 沉积物质量基准

Pollution characteristics and potential ecotoxicity risk of heavy metals in surface river sediments of western Hunan

ZHU Cheng, MA Taowu*, ZHOU Ke, LIU Jia, PENG Jinying, REN Bo

College of Biology and Environmental Science, Jishou University, Jishou Hunan 416000, China

Abstract: Huayuan River and Dong River are two important freshwater rivers, in western Hunan, and strongly affected by Mn and Pb-Zn mining and processing activities. The assessment for potential ecotoxicity risk of surface sediments of two rivers had never been conducted in a comprehensive way. The surface sediments were sampled and total contents of 7 heavy metals including Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, and Mn were measured. The geo-chemical fractions of heavy metals were determined by BCR sequential extraction procedure. The pollution characteristics of heavy metals were evaluated according to Nemerow index and geo-accumulation index, and pollution sources were discussed. The heavy metal ecotoxicity risks were assessed with the application of Sediment Quality Guideline (SQG) (threshold effect level/probable effect level, TEL/PEL) and toxic units approach. The results showed that the total contents of Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, and Mn in the surface sediments from most sampling sites of two rivers were greatly higher than that of the reference site, and thus constituted serious combined pollutions. The heavy metal pollution of surface sediments in Huayuan River was clearly heavier than that in Dong River. In Huayuan River, no clear pollution trend was found, the maximal levels of Cd, Pb, and Zn occurred at S6 site, the maximal levels of Cu, Ni, Cr, and Mn occurred at S4 site, and the degree of heavy metal pollution at different sites indicated by Nemerow index was S6 > S4 > S2 > S7 > S3 > S5 > S1. In Dong River, the

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20677021)

收稿日期: 2010-02-11; 修订日期: 2010-04-28

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: mtw922@163.com

relatively low heavy metal levels existed in the upstream and the high levels existed in the middle/downstream, the maximal levels of Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, and Zn occurred at L6 site, the maximal levels of Mn occurred at L5 site, and the degree of heavy metal pollution at different sites was L4 > L5 > L3 > L1 > L2. In two rivers, the heavy metals with top accumulation were Cd, Pb, Zn, and Mn. The heavy metal levels at different sites were related to the distributions of mining or processing factories, and thus heavy metal pollution might mainly originate from point discharge of mining dregs and mining wastewaters. In most of the sampling sites of Huayuan River, Cd, Pb, and Mn showed a similar geo-chemical fraction characteristic, that is, those bioavailable fractions were greatly higher than the residual fraction, moreover, the percentages of the exchangeable and weak acid soluble fraction of Mn and Cd were much higher than other heavy metals, however, the percentages of the exchangeable and weak acid soluble fraction of Cu and Cr were relatively low. The levels of Cd, Pb, and Zn in Huayuan River surface sediments were greatly above PEL, and the levels of Cd, Pb, Ni, and Zn in the middle/downstream of Dong River were also above PEL, these heavy metals might show a high potential biological toxicity. In Huayuan River, except for S1 site, the surface sediments from other sampling sites showed clear acute toxicity, and the surface sediments from middle/downstream of Dong River also showed clear acute toxicity, therefore, these river stretches should be controlled with great efforts.

Key Words: Huayuan River; Dong River; surface sediments; heavy metals; ecotoxicity; BCR sequential extraction procedure; sediment quality guidelines

沉积物是水生态系统的重要组成部分,沉积物不仅为水生生物提供栖息场所和营养来源,同时又是各种污染物的蓄积库,经由多种途径进入水体中的有毒有害物质最终都沉降在沉积物中,当环境条件改变时,沉积物结合的污染物可能重新释放出来产生潜在的生物毒性风险,沉积物污染通过食物链传递对水生态系统和人类健康构成潜在的威胁^[1]。重金属为非降解性污染物,由于其持久性和高毒性而对水生态系统构成严重的环境危害,其生态毒性风险是近年来重点关注的问题^[2-7]。沉积物中的重金属是长期积累的结果,沉积物中重金属的分布情况可以反映所在流域的污染状况,因此,沉积物是水生态系统中重金属污染程度的“指示剂”^[8]。研究沉积物中重金属的含量和形态分布,确定主要污染物及其来源,可以为水体环境重金属污染的修复提供重要科学依据。

矿山开发所产生的固体废弃物和废水不仅对周围土壤环境质量构成威胁^[9],更为重要的是对当地河流生态系统产生严重影响^[10]。湖南省湘西自治州有丰富的矿藏资源,资源开发利用历史悠久,已经形成了包括采选、冶炼、矿产品加工在内的矿业工业体系,目前已开发的金属矿藏资源主要有锰(Mn)、铅(Pb)、锌(Zn)、镉(Cd)、铜(Cu)和汞(Hg),铅锌矿和锰矿分别排名为全省第一和全国第二^[11],但长期以来对矿产开发所带来的环境问题重视不够,致使该地区相关流域的水环境遭到严重污染^[12-14]。花垣县和吉首市是湘西自治州境内矿业生产相对集中的城市,花垣河和峒河分别为这两个城市的主要河流。花垣河发源于重庆椅子山,注入凤滩水库(图1A),其主河段位于湘西自治州花垣县境内,该河流全长约187 km,流域面积为2797 km²。该河流不仅为当地居民提供生活饮用水源,而且对当地水产养殖业和农业灌溉发挥重要作用。然而,矿业是一直花垣县的支柱产业,近20 a来,在花垣县及周边区域发展了各种规模的锰矿和铅锌矿企业至少40家,在矿产开采和加工过程中,产生大量的废渣和废水,由于得不到有效的处置,在花垣河河岸周围堆积废渣达数千万吨,在长期风化淋溶作用下,可能使大量有害物质迁移至花垣河内,可以预料花垣河沉积物受到了来自矿产废渣和废水中多种重金属的复合污染。峒河流经湘西自治州吉首市,其上游为高岩河,下游为武水,武水汇入沅江(图1B),近年来,沿峒河两岸也发展了多家锰矿加工企业,致使下游水体受到一定程度的污染,河流景观发生了较大的变化。但目前仅见有关花垣河河水重金属污染的少量报道^[13],而对花垣河和峒河沉积物中重金属的污染状况及其潜在生态风险还没有开展研究。

本文通过对花垣河和峒河沉积物中7种重金属元素含量及地球化学形态特征的分析,研究重金属的分布

规律,探讨重金属污染源,评价其潜在生态毒性风险,以期为湘西地区河流重金属污染治理和流域生态风险管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 沉积物样品的采集

根据对花垣河和峒河不同河段沉积物中重金属污染水平的初步评估,于2008年6月在两条河流自上游至下游分别选取具有代表性的采样位点,采用GPS定位,在花垣河取7个位点,分别为:S1(边城 $28^{\circ}29.608'N, 109^{\circ}16.155'E$)、S2(毛沟 $28^{\circ}36.108'N, 109^{\circ}23.436'E$)、S3(竹篙滩 $28^{\circ}36.032'N, 109^{\circ}28.120'E$)、S4(浮桥 $28^{\circ}35.673'N, 109^{\circ}29.466'E$)、S5(磨岩坡 $28^{\circ}36.071'N, 109^{\circ}29.478'E$)、S6(狮子桥 $28^{\circ}37.780'N, 109^{\circ}33.138'E$)、S7(大坪 $28^{\circ}39.172'N, 109^{\circ}33.657'E$);在峒河取5个位点,分别为:L1(寨阳 $28^{\circ}18.252'N, 109^{\circ}37.685'E$)、L2(狮子庵 $28^{\circ}19.249'N, 109^{\circ}42.059'E$)、L3(农校 $28^{\circ}18.800'N, 109^{\circ}45.379'E$)、L4(德邦 $28^{\circ}17.777'N, 109^{\circ}45.547'E$)和L5(河溪 $28^{\circ}18.680'N, 109^{\circ}48.577'E$)。采样点地图如图1所示。按照美国环保局的方法^[15]进行沉积物的采集和处理,在每个位点的30 m范围内,采集多个表层(0—10 cm)沉积物样品,然后用孔径0.2 mm的尼龙筛现场挤压过筛,去除杂物和粗颗粒,静置,倒掉上覆水,并将该位点的多个沉积物样品充分混合均匀,装入聚乙烯塑料袋中,放置在盛有冰袋的采样箱中,立即运送到实验室,在4℃下避光保存。另外采集湖南省吉首市德夯自然保护区内核心区域溪流沉积物作为参照沉积物。

1.2 样品分析测定

采用BCR(Community Bureau of Reference)连续提取程序^[16]分析沉积物样品中Cd、Pb、Cu、Ni、Cr、Zn和Mn的地球化学形态(包括可交换的与弱酸可溶态、可还原态和可氧化态)。采用HCl-HNO₃-HClO₄-HF-微波消解法分析沉积物中各金属元素的总量及BCR法提取后的残渣态含量,采用ICP-OES(iCAP6300 Radial, ThermoFisher Scientific, USA)测定各元素的含量。

对于每一批消解或提取过程,采用相同的分析程序和试剂做两个程序空白。同时采用相同程序分析水系沉积物成分分析标准物质(GBW07307,国家地质实验测试中心)以进行分析方法质量控制,结果显示,测定值与标准值的相对标准偏差均小于10%,符合测定要求。在分析过程中,将重金属各形态含量之和与总量的测定结果进行比较,以检验BCR法提取的效率,结果显示,各金属元素的平均相对偏差均小于10%,在方法允许的误差范围内。沉积物中金属元素的含量以 $\mu g \cdot g^{-1}$ DW(干重)表示。

1.3 重金属污染特征评价方法

沉积物重金属污染特征采用内梅罗指数法(Nemerow Index, NI)^[17]和地积累指数法(I_{geo})^[18]进行评价。

内梅罗污染指数反映采样位点重金属的综合污染程度,计算方法为:

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

式中,NI为沉积物污染指数;C_i为*i*种污染物的实测含量;S_i为沉积物中*i*种污染物的背景值或对照值;

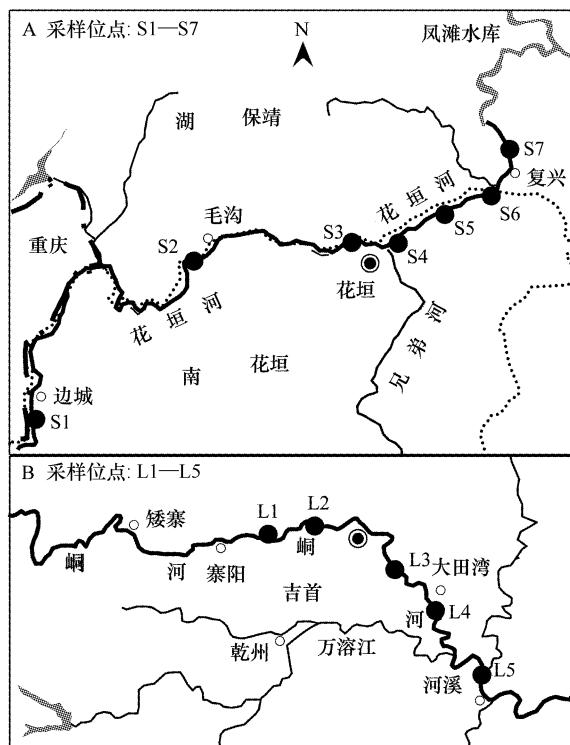


图1 花垣河和峒河表层沉积物采样点示意图

Fig. 1 Schematic map of sampling sites of surficial sediments along Huayuan River and Dong River

$(C_i/S_i)_{\max}$ 为沉积物重金属元素中污染指数最大值; $(C_i/S_i)_{\text{ave}}$ 为沉积物各污染指数的平均值。内梅罗指数的分级标准见文献^[19]。

地积累指数定量反映沉积物中重金属的富集程度,计算方法为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 C_n / KB_n$$

式中, C_n 为实测元素 n 在沉积物中的含量; B_n 为该元素在普通页岩中的地球化学背景值; K 为考虑各地岩石差异可能引起背景值变动而取的常数(通常取 1.5)。地积累指数的分级标准见文献^[18]。

由于重金属背景值的选定目前没有统一的标准,为了能准确地反映研究区表层沉积物中重金属污染状况,本文选取湖南吉首市德夯自然保护区核心区域溪流沉积物重金属背景值作为评价标准。

1.4 重金属潜在生态毒性风险评价方法

采用已经建立的淡水生态系统沉积物质量基准(Sediment Quality Guidelines, SQGs)^[20]来评价沉积物中重金属元素的生态毒性风险:当重金属元素浓度低于临界效应浓度(Threshold Effect Level, TEL)时,不利生物毒性效应很少发生;重金属元素浓度高于必然效应浓度(Probable Effect Level, PEL)时,不利生物毒性效应将频繁发生。

毒性单位(Toxic Units, TU)定义为毒性物质化学浓度与其对应的 PEL 值之比,以便对各种重金属元素的毒性进行标准化,从而比较其相对毒性效应,各样点潜在急性毒性用 6 种重金属(由于 Mn 没有沉积物质量指南,不包括在内)的毒性单位总和(Σ TUs)来表征,当 Σ TUs < 4 时可视为无毒性, Σ TUs > 6 时表明具有急性毒性^[21]。

1.5 数据处理

测定数据采用 SPSS 17.0(SPSS Inc., Chicago, IL, USA) 进行统计分析。重金属元素之间的相关显著性采用 Pearson 积差相关分析,分析的差异显著性水平为 0.05。

2 结果与分析

2.1 重金属在表层沉积物中的分布及污染水平

花垣河与峒河两河沿程各采样位点表层沉积物中重金属的分布特征以及内梅罗综合污染指数见表 1。结果显示,在两条河流的表层沉积物中,Cd、Pb、Cu、Ni、Cr、Zn 和 Mn 的总量在绝大多数位点都高于参照点。总的来看,花垣河沉积物中重金属的水平明显高于峒河。

表 1 花垣河和峒河表层沉积物中重金属的分布及相应的内梅罗指数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Distribution and Nemerow index of Heavy metals in surface sediment from Huayuan River and Dong River

样点 Sites	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Mn	NI
参照点 Reference site	0.39	24.81	17.82	23.23	60.04	109.03	490.73	
花垣河 Huayuan River	3.30	88.53	23.30	30.74	84.03	193.43	3567.92	6.50
	128.08	418.06	42.75	34.37	86.22	1545.20	2020.98	235.19
	116.80	402.29	40.09	43.11	98.43	1586.68	3980.12	214.60
	248.09	984.86	159.22	84.50	695.52	3807.75	19572.2	456.57
	83.96	504.23	52.03	41.05	91.57	1717.28	2946.01	154.54
	389.83	2809.47	134.05	36.19	84.31	7302.18	7855.41	717.23
	125.38	592.33	57.71	41.05	210.19	1715.55	4858.64	230.54
峒河 Dong River	L1	2.31	34.50	16.09	30.72	59.01	118.49	429.81
	L2	1.44	25.47	16.02	31.22	75.59	104.74	608.80
	L3	9.37	85.86	31.85	36.06	82.96	289.56	727.46
	L4	138.16	1117.32	82.28	41.49	170.91	1802.91	6471.78
	L5	92.03	647.77	72.55	37.41	88.46	1167.84	64932.3
SQGs ^[22]	TEL	0.6	35	36	18	37	123	-
	PEL	3.5	91	197	36	90	315	-

NI: 内梅罗污染指数 Nemerow index; SQGs: 沉积物质量指南; TEL: 临界效应浓度; PEL: 必然效应浓度

在花垣河,重金属总量沿程变化的规律性不明显,Cd、Pb、Cu、Ni、Cr 和 Zn 的最低值均出现在 S1 位点,Mn 的最低值出现在 S2 位点;Cd、Pb 和 Zn 的最高值出现在 S6 位点,Cu、Ni、Cr 和 Mn 的最高值出现在 S4 位点。内梅罗指数显示,花垣河的各采样位点均受到重金属的严重污染($NI > 3$),各位点重金属污染程度递减的顺序为:S6 > S4 > S2 > S7 > S3 > S5 > S1。

在峒河,各重金属元素在上游的含量较低,在中下游的含量相对较高,Cd、Pb、Cu 和 Zn 的最低值出现在 L2 位点,Ni、Cr 和 Mn 的最低值出现在 L1 位点;Cd、Pb、Cu、Ni、Cr 和 Zn 的最高值出现在 L4 位点,Mn 的最高值出现在 L5 位点。内梅罗指数显示,L2 位点受到重金属的中度污染,其余各位点均受到严重污染,各位点重金属污染程度递减的顺序为:L4 > L5 > L3 > L1 > L2。

2.2 沉积物中重金属的富集程度

花垣河和峒河两河沿程表层沉积物中各种重金属的地积累指数 I_{geo} 以及污染分级情况见表 2。花垣河各重金属富集程度顺序大体为:Cd > Pb > Zn > Mn > Cu > Cr > Ni;峒河表层沉积物中重金属富集程度顺序大体为:Cd > Pb > Mn > Zn > Cu > Ni > Cr。

在花垣河沉积物中,各位点 Cd 和 Pb 的富集程度最高,其污染水平分级为 2—6 级,处于偏中等至严重污染;Cu 在 S1 属于清洁,在 S2、S3 和 S5 属于轻度污染,在 S7 属于偏中度污染,在 S4 和 S6 属于中度污染;Ni 在上游的 S1 和 S2 属于清洁,在其它位点为轻度污染;Cr 在 S1、S2 和 S6 属于清洁,在 S3 和 S5 属于轻度污染,在 S7 属于偏中度污染,在 S4 属于中度污染;Zn 在 S1 属于轻度污染,在 S2、S3、S5 和 S7 属于偏重污染,在 S4 和 S6 属于重污染;Mn 各位点中属于偏中度至重污染。

比较而言,峒河沉积物重金属富集程度低于花垣河。Cd 的富集程度最高,在 L1 和 L2 偏中度污染,在 L3、L4 和 L5 属于重度以上污染;Pb 在 L1 和 L2 属于清洁,在 L3 属于偏中度污染,在 L4 和 L5 属于重度污染;Cu 在 L1 和 L2 为清洁,在 L3 属于轻度污染,在 L4 和 L5 属于偏中度污染;Ni 和 Cr 的污染程度均较轻,Ni 在 L3 和 L4 为轻度污染,Cr 除了在 L4 为轻度污染外,其余各位点均属于清洁;Zn 在 L1 和 L2 属于清洁,在 L3 属于轻度污染,在 L4 和 L5 属于中度至偏重污染;Mn 在 L1、L2 和 L3 属于清洁,而在 L4 和 L5 属于偏重至严重污染。

表 2 花垣河和峒河表层沉积物中重金属污染地积累指数 I_{geo} 及其污染分级 R

Table 2 I_{geo} and rank of heavy metal pollution in surface sediments from Huayuan River and Dong River

河流 River	样点 Sites	Cd I_{geo}/R	Pb I_{geo}/R	Cu I_{geo}/R	Ni I_{geo}/R	Cr I_{geo}/R	Zn I_{geo}/R	Mn I_{geo}/R
花垣河 Huayuan River	S1	2.50/3	1.25/2	-0.2/0	-0.18/0	-0.07/0	0.24/1	2.28/3
	S2	7.77/6	3.49/4	0.68/1	-0.02/0	-0.06/0	3.24/4	1.46/2
	S3	7.64/6	3.43/4	0.58/1	0.31/1	0.13/1	3.28/4	2.43/3
	S4	8.73/6	4.73/5	2.57/3	1.28/2	2.95/3	4.54/5	4.73/5
	S5	7.17/6	3.76/4	0.96/1	0.24/1	0.02/1	3.39/4	2.00/3
	S6	9.38/6	6.24/6	2.33/3	0.05/1	-0.10/0	5.48/6	3.42/4
	S7	7.74/6	3.99/4	1.11/2	0.24/1	1.22/2	3.39/4	2.72/3
峒河 Dong River	L1	1.98/2	-0.11/0	-0.73/0	-0.18/0	-0.61/0	-0.46/0	-0.78/0
	L2	1.30/2	-0.55/0	-0.74/0	-0.16/0	-0.25/0	-0.64/0	-0.27/0
	L3	4.00/4	1.21/2	0.25/1	0.05/1	-0.12/0	0.82/1	-0.02/0
	L4	7.88/6	4.91/5	1.62/2	0.25/1	0.92/1	3.46/4	3.14/4
	L5	7.30/6	4.12/5	1.44/2	0.10/0	-0.03/0	2.84/3	6.46/6

2.3 沉积物不同重金属元素之间的相关性分析

花垣河表层沉积物中各重金属总量之间的相关系数见表 3。根据相关系数可以区分出 4 组清晰的相关关系,第 1 组是 Cd、Cu 和 Zn 两两之间显著正相关;第 2 组是 Cd 与 Pb 之间显著正相关;第 3 组是 Mn 与 Cu、

Ni 和 Cr 之间显著正相关;第 4 组是 Ni 与 Cr 之间显著正相关。

表 3 花垣河表层沉积物中重金属间的相关系数

Table 3 Correlation (Pearson) coefficient matrix between heavy metals of surface sediments from Huayuan River

元素 Element	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Mn
Cd	1						
Pb	0.942 *	1					
Cu	0.862 *	0.728	1				
Ni	0.330	0.067	0.721	1			
Cr	0.297	0.045	0.710	0.971 *	1		
Zn	0.981 *	0.983 *	0.828 *	0.236	0.200	1	
Mn	0.543	0.340	0.878 *	0.930 *	0.941 *	0.478	1

* 0.05 水平显著相关; n = 7

峒河表层沉积物中各重金属总量之间的相关系数见表 4。根据相关系数可以区分出两组清晰的相关关系,第 1 组是 Cd、Pb、Cu、Ni 和 Zn 之间两两显著正相关;第 2 组是 Cr 与 Pb、Ni 和 Zn 之间呈显著正相关。

表 4 峇河表层沉积物中重金属间的相关系数

Table 4 Correlation (Pearson) coefficient matrix between heavy metals of surface sediments from Dong River

元素 Element	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Mn
Cd	1						
Pb	0.996 *	1					
Cu	0.977 *	0.960 *	1				
Ni	0.902 *	0.906 *	0.933 *	1			
Cr	0.872	0.907 *	0.800	0.880 *	1		
Zn	0.998 *	0.998 *	0.976 *	0.924 *	0.893 *	1	
Mn	0.467	0.390	0.584	0.329	0.000	0.431	1

* 0.05 水平显著相关; n = 5

2.4 沉积物中重金属的形态赋存特征

花垣河和峒河沿程表层沉积物中 7 种重金属元素的不同地球化学形态分析结果和形态组成百分比分别见图 2。结果显示,在花垣河沉积物中,不同重金属各形态的沿程变化差异较大。Cd 的可交换的与弱酸可溶态和残渣态沿程变化相对较大,可还原态和可氧化态的变化幅度相对较小;Pb 的可交换的与弱酸可溶态、可还原态和可氧化态的沿程变化较大,残渣态的变化较小;Cu 的可还原态变化幅度最大,其余各态变化较小;Ni 的各形态变化均较小;Cr 的可交换的与弱酸可溶态和残渣态沿程变化较小,可还原态和可氧化态的变化幅度相对较大;Zn 和 Mn 的可交换的与弱酸可溶态、可还原态和残渣态沿程变化较大,可氧化态变化较小。从图 2 可以看出,Cd、Pb、Ni(S1 和 S7 除外)、Zn(S1 除外)和 Mn 的生物可利用态或活动态(可交换的与弱酸可溶态、可还原态和可氧化态之和)均较大程度地超过生物不可利用态(即残渣态),它们的生物可利用态分别占 92% (86%—95%)、78% (71%—96%)、62% (53%—67%)、72% (61%—80%) 和 90% (56%—98%);Cu 除了 S4 位点(生物可利用态占 83%),Cr 除了 S1 位点(生物不可利用态占 83%),其余各位点的生物可利用态与生物不可利用态所占比例相当。在活动态中,Mn、Cd、Ni 和 Zn 的生物可直接利用态(即可交换的与弱酸可溶态)占有较高的比例,分别为 36% (22%—73%)、21% (11%—40%)、18% (14%—22%) 和 12% (4%—23%)。Cu 和 Cr 的生物可直接利用态所占比例较少,分别为 3% 和 6%。

在峒河沉积物中,Cd、Pb 和 Mn 4 种形态的沿程变化均较大,其中 Mn 的可氧化态变化最大(CV 为 2.22);Cu、Cr 和 Zn 的残渣态变化幅度较小,其余各态变化较大;Ni 的各形态变化均较小。从图 2 可以看出,Cd、Pb 和 Mn 的生物可利用态远高于生物不可利用态,它们的生物可利用态分别占 92% (88%—95%)、83% (62%—90%) 和 89% (78%—98%);Cu 和 Zn 在上游各位点的生物不可利用态高于生物可利用态,在下游则

相反;Ni 和 Cr 的生物可利用态(分别为 28% 和 18%)远小于生物不可利用态(分别为 72% 和 82%)。在生物可利用态中,Mn 和 Cd 的生物可直接利用态占有较高的比例,分别为 49% (21%—61%) 和 44% (31%—68%)。Cu 和 Cr 的生物可直接利用态所占比例较少,分别为 3% 和 0.3%。

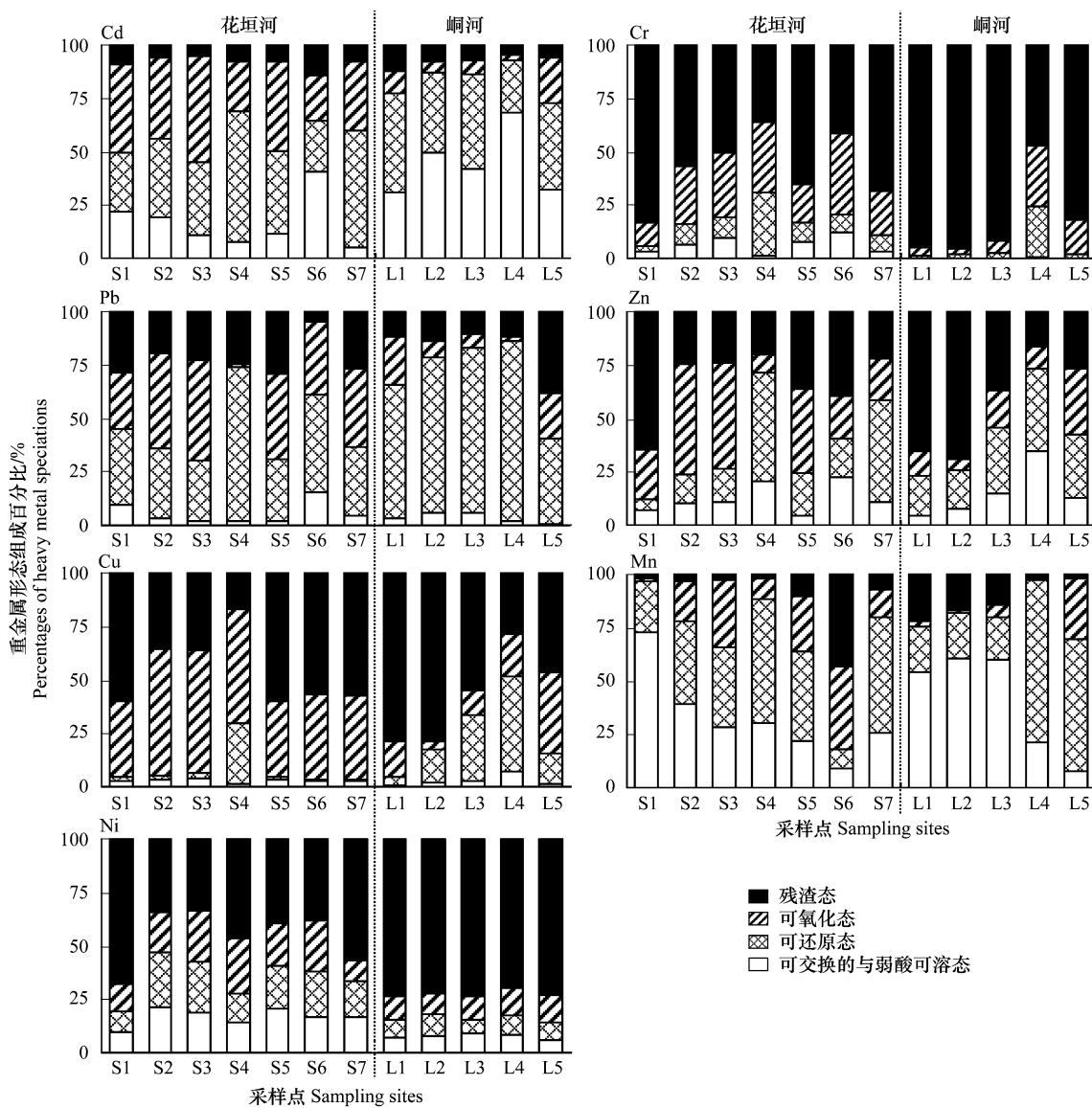


图 2 花垣河和峒河表层沉积物中重金属的形态分布

Fig. 2 Partitioning patterns of heavy metals in the surface sediments from Huayuan River and Dong River

2.5 沉积物中重金属污染的生态毒性风险评价

就单个重金属元素的生物效应而言,由表 1 可知,在花垣河沉积物中,除了 Cu 在 S1 低于 TEL 外,6 种重金属在其余位点均超过 TEL;除 S1 位点外,Cd、Pb 和 Zn 在所有位点均远远超过 PEL,Cu 没有超过 PEL,Ni 除了 S1 和 S2 之外,在其余位点均超过 PEL,Cr 除了 S1、S2 和 S6 之外,在其余位点均超过 PEL。在峒河沉积物中,6 种重金属在上游各位点均没有超过 PEL,Cd、Pb、Ni、Cr 和 Zn 在中下游各位点接近或超过 PEL,Cu 仅在下游的 L4 和 L5 超过 TEL,但低于 PEL。

花垣河和峒河各采样位点表层沉积物中 6 种重金属毒性单位之和(Σ TUs)如图 3 所示。花垣河和峒河各位点沉积物重金属的平均 Σ TUs 大小顺序均为:Cd > Pb > Zn > Cr > Ni > Cu。

在花垣河沉积物中,除 S1 位点外,Cd 的毒性单位远大于其它重金属的毒性单位,超过了其它重金属毒性

单位的总和,Cd 对 Σ TUs 的贡献最大(70%);Pb 和 Zn 的毒性单位也相对较高;除 S4 位点之外,Cr、Ni 和 Cu 的毒性单位很低;总体上,花垣河除 S1 位点无毒性外,其余各位点都具有明显的急性毒性(Σ TUs 均大于 6),其毒性大小顺序为:S6 > S4 > S7 > S2 > S3 > S5。

在峒河沉积物中,下游的 L4 和 L5 位点中 Cd 和 Pb 是 Σ TUs 的最大贡献者(85%);Cu 对 Σ TUs 贡献最小(1%—3%)。6 种重金属在上游 L1 和 L2 位点的毒性单位很小;Cu、Ni 和 Cr 在所有位点的毒性单位均很小;Zn 在 L4 和 L5 位点具有相对较高的毒性单位。除了 L1 和 L2 位点,L3—L5 具有明显的急性毒性(Σ TUs 均大于 6),其毒性大小顺序为:L4 > L5 > L3。

3 讨论

3.1 重金属的污染来源

本研究显示,花垣河和峒河沿程表层沉积物中 Cd、Pb、Cu、Ni、Cr、Zn 和 Mn 的总量在绝大多数位点都高于参照点,形成严重的重金属复合污染,比较而言,花垣河沉积物中重金属的污染水平明显高于峒河,但沿程变化规律不明显,而峒河沉积物重金属的沿程变化较有规律,即上游含量低,中下游含量较高;两条河流表层沉积物中富集程度居前列的均为 Cd、Pb、Zn 和 Mn。根据实地调查,花垣河沿岸分布有矿产加工企业至少 30 家,峒河沿岸至少有 5 家,矿产废渣几乎未经处置而直接裸露长期堆放在河流沿岸,堆放的矿产废渣由于长期风化淋溶作用致使其中的重金属转移至河流中,矿产加工废水则直接排放到河流中,这些重金属通过化学吸附和物理沉淀等作用在沉积物中积累,并且进行沿程迁移^[13, 23]。湘西地区的矿山开采和冶炼加工主要为锰矿和铅锌矿,已有 20 余年的历史,这是造成沉积物中 Pb、Zn 和 Mn 高度富集的根本原因,Cd、Cu、Ni 和 Cr 为锰矿和铅锌矿开采和冶炼加工过程中出现的伴生污染,其中,Cd 由于其自然背景值低,因而富集程度最高,这与有关研究的结果是一致的^[4-5, 7, 24-26]。在花垣河,重金属的沿程变化说明元素的分布存在明显的空间异质性,这与工业污染源的分布以及河流本身的物质迁移、流动、汇集沉积作用密切相关,在 S1 位点,虽然 Cd、Pb、Cu、Ni、Cr 和 Zn 含量最低,但 Mn 的含量相对较高,地积累指数达到 2.28,表现为中度污染(表 2),S1 位点虽然远离污染源,且附近人口稀少,但其上游为清水江,有来自贵州省和花垣县民乐镇的数家锰加工企业的污染排放,如花垣县华东锰业、花垣县中发锰业和花垣县衡民锰业等,说明重金属随水流迁移而造成一定的污染。在 S2 位点附近多为锌选矿厂,仅有两家锰业公司,因而 Mn 的含量最低,表现为偏中度污染。S6(狮子桥)为花垣河流出花垣县城的最近位点,其上游附近分布有 2 家大型锌厂、3 家锰厂、数家铁合金厂以及硫酸厂等,再加上来自河流城区段重金属污染的迁移扩散,致使沉积物中 Cd、Pb 和 Zn 含量达到最高值。S4 位点位于花垣县城区中心,亦是与兄弟河的交汇点,其上游有 3 家大型锰厂(花垣县汇丰矿业、湖南东方锰业、花垣县通华锰合金冶炼厂)、2 家锰锌厂(花垣县锰锌高科技发展公司和湖南省花垣锰锌公司)以及 1 家铁合金厂,加上来自城市居民的生活污水和其他工业废水的综合排放,因而形成 Mn、Cu、Ni 和 Cr 的最高值。在峒河,上游除了 1 家化工厂外,没有明确的重金属污染点源,所以污染轻微;L3 位点位于峒河的中游,亦处于吉首城区下方,除 Cd 外,其他重金属多表现为轻度至偏中度污染,污染源主要为城市居民的生活污水;在 L4 位点上游分布有 2 家锰厂、1 家提炼 Pb、Zn、Mn 和 Cd 的大型化工厂(德邦化工)以及 1 家制药公司,造成该位点沉积物中 Cd、Pb、Cu、Ni、Cr 和 Zn 的最大污染;L5 位点在峒河的下游,远离吉首城区,仅有 1 家锰厂(河溪电化厂),加上来自上游河段重金属污染的迁移扩散,形成比较严重的重金属污染,其中以 Mn 污染最为严重。因此花垣河

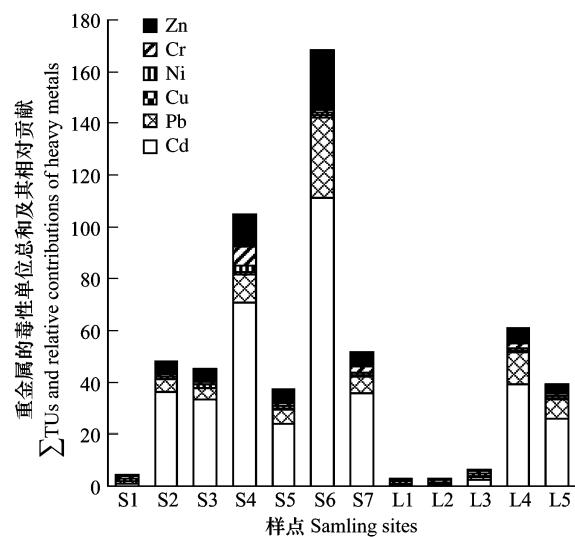


图 3 花垣河和峒河各位点表层沉积物中重金属的毒性单位总和及其相对贡献

Fig. 3 The sum of toxic units (Σ TUs) and relative contributions of all the heavy metals in surface sediments from various sampling sites in Huayuan River and Dong River

和峒河沉积物重金属污染主要来源于矿业生产所产生废渣和废水的点排放。

通过分析沉积物重金属元素之间的相关性可以鉴别重金属元素之间可能的共同特征(如行为、来源等)^[4],在本研究中,花垣河沉积物中的Cd、Cu和Zn两两之间显著正相关,说明它们的污染源类似;Cd与Pb之间显著正相关,说明二者为伴生污染;Mn与Cu、Ni和Cr之间显著正相关,说明Cu、Ni和Cr为Mn的伴生污染。峒河沉积物中的Cd、Pb、Cu、Ni和Zn之间两两显著正相关,说明它们的污染源类似;Cr是Pb、Ni和Zn的伴生污染。

3.2 重金属的地球化学形态组成与生物有效性

沉积物中重金属的迁移性、生物有效性及其潜在生态风险不仅与其总量有关,更大程度上取决于其地球化学赋存形态,因为地球化学形态反映了外源物质的输入程度,而且与重金属的生物毒性和生态效应密切相关,研究重金属的形态特征不仅可以提供更为详细的重金属理化行为、潜在迁移性和生物有效性信息,而且可以有效识别重金属的人为污染情况和进行潜在生态风险识别^[25, 27-30]。沉积物中重金属以不同的结合态存在,BCR顺序提取法将沉积物中的重金属形态按实验操作定义为可交换的与弱酸可溶态、可还原态、可氧化态和残渣态^[16]。可交换的与弱酸可溶态包括阳离子可交换态和碳酸盐结合态,此种形态迁移性强,最容易释放,可直接被生物利用;可还原态是以盐酸羟铵提取的不定型铁锰结合的重金属形态,Fe/Mn氧化物主要通过吸附作用或共沉淀作用积累重金属,这些作用对氧化还原条件非常敏感,微小的变化都可极大地影响结合态金属的含量;可氧化态是与有机物及硫化物结合态,是以重金属离子为中心离子,以有机质活性基团为配位体的结合,或是硫离子与重金属生成难溶于水的物质;若沉积物的pH或氧化还原条件发生改变,可还原态和可氧化态可部分转化为生物可利用态,因此二者是潜在生物可利用态;残渣态主要赋存于不易氧化分解的原生及次生矿物中,短期内不会导致污染情况的发生,其生物有效性几乎可以忽略不计。因此,一般认为生物体对沉积物中重金属的生物积累主要与前3种形态(即生物可利用态)有关,生物可利用态越大,则生物有效性越大。本研究显示,在花垣河和峒河的大多数位点,Cd、Pb和Mn的形态具有共同特征,即它们的生物可利用态均较大幅度地超过生物不可利用态,而且,Mn和Cd的生物可直接利用态所占比例远高于其它重金属,这与瑞莲等^[31]、Luo等^[32]和朱维晃等^[26]的研究结果类似,其原因是Mn主要与沉积物中的碳酸盐矿物结合^[33],而Cd可能与其在沉积物中的吸附方式以及Cd本身较强的化学活性有关^[31]。此外,在花垣河沉积物中,Ni和Zn的生物可利用态也较高,Cu和Cr的生物可利用态虽然接近50%,但其生物可直接利用态所占比例很低;在峒河沉积物中,Cu和Zn在下游位点的生物可利用态比例相对较高,Cu和Cr的生物可直接利用态也只占极低比例。由此可以看出,在花垣河,Cd、Pb、Mn、Ni和Zn具有较大的潜在迁移性和生物有效性,为主要的人为污染物;在峒河下游,Cd、Pb、Mn和Zn为主要的人为污染物。

3.3 基于SQGs的重金属生态毒性评价

沉积物的化学分析虽然能很好地了解污染状况,但不能判断污染物的生物效应。目前,在缺乏毒性实验数据时,应用基于生物效应数据库的沉积物质量基准(SQGs)可以快速预测污染沉积物的生物毒性,从而鉴别出需要引起关注的水体沉积物区域,为评价沉积物中重金属污染的生态毒性风险和沉积物质量管理提供重要参考^[2-4, 6, 21, 24, 34-35]。本研究基于SQGs对6种重金属的生态毒性评价结果显示,除Cu之外,其余5种重金属在花垣河所有位点均超过临界效应浓度(TEL),其中Cd、Pb和Zn在花垣河的所有位点均超过必然效应浓度(PEL),Ni在大多数位点超过PEL,不利生物效应将频繁发生,Cd、Pb和Zn的潜在生物毒性很大;Cr虽然在一些位点超过PEL,但由于其生物可直接利用态所占比例低,其风险可能较小。Cd、Pb、Ni和Zn在峒河中下游各位点超过PEL,具有较大的潜在生物毒性。沉积物重金属毒性单位和(Σ TUs)可以在一定程度上表征研究区域的急性毒性^[21]。本研究结果显示,花垣河除S1位点无毒性外,其余各位点都具有明显的急性毒性,S6和S4位点的急性毒性风险最高。刘俊等^[14]对花垣河底栖软体动物种类以及多样性的调查表明,花垣河大多数断面的软体动物丰富度和多样性指数均为零,资源贫乏,这与本研究所做的急性毒性判断基本一致,因此,重金属毒性单位总和(Σ TUs)可以很好的表征区域沉积物的潜在生物毒性风险。由于Mn的毒性很低,目前

还没有沉积物质量基准,但本研究区域的重金属污染主要由锰矿加工引起,而且沉积物中 Mn 的总量和生物可直接利用态均较高,因此,其生态毒性风险需要结合毒性实验进行进一步的研究。

4 结论

(1) 花垣河沿程和峒河下游存在严重的重金属复合污染,表层沉积物中 Cd、Pb、Cu、Ni、Cr、Zn 和 Mn 的总量在绝大多数位点都高于参照点,花垣河沉积物中重金属的污染水平明显高于峒河。两条河流表层沉积物中富集程度居前列的均为 Cd、Pb、Zn 和 Mn。

(2) 花垣河和峒河沉积物中重金属污染主要来源于矿业生产所产生的废渣和废水的点排放。

(3) 花垣河沉积物中的 Cd、Cu 和 Zn 之间、Cd 与 Pb 之间具有共同的污染来源,峒河沉积物中的 Cd、Pb、Cu、Ni 和 Zn 之间具有相同的污染源来源。

(4) 花垣河和峒河沉积物中 Cd、Pb 和 Mn 的形态具有共同特征,即它们的生物可利用态均较大程度地超过生物不可利用态,而且,Mn 和 Cd 的生物可直接利用态所占比例远高于其它重金属。花垣河沉积物中 Ni 和 Zn 的生物可利用态也较高。两条河流沉积物中 Cu 和 Cr 的生物可直接利用态所占比例很低。

(5) 花垣河沉积物中 Cd、Pb 和 Zn 所有位点远远超过 PEL,具有很大的潜在生物毒性,而在峒河中下游,Cd、Pb、Ni 和 Zn 超过 PEL,具有较大的潜在生物毒性,Mn 的潜在生态毒性需要进一步评估。除上游 S1 位点外,花垣河的其余各位点都具有明显的急性毒性,峒河中下游各位点具有明显的急性毒性,这些河段需要重点治理。

References:

- [1] Adams W J, Kimerle R A, Barnett J J W. Sediment quality and aquatic life assessment. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(10) : 1864-1875.
- [2] Fan W H, Zhang B, Chen J S, Zhang R, Deng B S. Pollution and potential biological toxicity assessment using heavy metals from surface sediments of Jinzhou Bay. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(6) : 1000-1005.
- [3] Li L F, Zeng X B, Li G X, Mei X R. Heavy metal pollution of Wenyu River sediment and its risk assessment. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(2) : 289-297.
- [4] Farkas A, Erratico C, Viganò L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. *Chemosphere*, 2007, 68 : 761-768.
- [5] Shan L L, Yuan X Y, Mao C P, Ji J F. Characteristics of heavy metals in sediments from different sources and their ecological risks in the lower reaches of the Yangtze River. *Environmental Science*, 2008, 29(9) : 2399-2404.
- [6] Zheng N, Wang Q, Liang Z, Zheng D. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. *Environmental Pollution*, 2008, 154(1) : 135-142.
- [7] Ning J F, Zou X Z, Yang S M, Chen Y, Wu J L, Sun L L. Heavy metal contents analysis and potential ecological risk appraisal to sediments of large and medium-scaled reservoirs in Guangdong Province. *Acta Ecologica Sinica*, 2009, 29(11) : 6059-6067.
- [8] Marengo E, Gennaro M C, Robotti E, Rossanigo P, Rinaudo C, Roz-Gastaldi M. Investigation of anthropic effects connected with metal ions concentration, organic matter and grain size in Bormida River sediments. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 560(1) : 172-183.
- [9] Li Y H, Wang W Y, Yang L S, Li H R. Environmental quality of soil polluted by mercury and lead in polymetallic deposit areas of Western Hunan Province. *Environmental Science*, 2005, 26(5) : 187-191.
- [10] Singh A K, Hasnain S I, Banerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River-a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology*, 1999, 39(1) : 90-98.
- [11] Liu Y G, Peng K J, Shen Z G. Heavy metal uptake by wild plants at six contaminated sites in Hunan Xiangxi area. *Ecology and Environment*, 2008, 17(3) : 1042-1048.
- [12] Shen H. Pollution of Mn-dregs and measurement in Xiangxi region. *China's Manganese Industry*, 2007, 25(2) : 73-74, 84, 94.
- [13] Hu N, Su Y, Qin Z F, Wu Y Q, Zheng J F. Analysis of the manganese pollution and cause of formation in the Huayuan River. *Environmental Monitoring Management and Technology*, 2008, 20(3) : 52-55, 73.
- [14] Liu J, Zhu Y H, Hu N, Wu Y Q, Hu J S, Zheng J F. Investigation of the diversity of mollusca and evaluation of water quality in the Huayuan River. *Environmental Monitoring in China*, 2009, 25(3) : 73-76.

- [15] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates (EPA-600-R-99-064), 2nd Ed. Duluth, Washington, DC: Office of Research and Development, MN and Office of Science and Technology, 2000: 1-192.
- [16] Svete P, Milacic R, Pihlar B. Partitioning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3: 585-590.
- [17] Ning X B, Xiang W H, Fang X, Yan W D, Deng X W. Heavy metal concentrations and pollution assessment of limestone forests in Huaxi district, Guiyang City. *Acta Ecologica Sinica*, 2009, 29(4): 2169-2177.
- [18] Zhu Y L, Jiang J H, Sun Z D, Huang Q, Wang H J, Zhou Y K. Character and assessment of heavy metals in the sediments from Lake Dongtin. *Journal of Lake Science*, 2008, 20(4): 477-485.
- [19] Qu J, Ma Z Y, Cong Q, Yuan X, Wang L L. Analysis and assessment on the heavy metals pollution in vegetable soil around the transportation skeleton line in molybdenum ore areas. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 0178-0181.
- [20] MacDonald, D D, Ingersoll, C G, Berger, T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, 39: 20-31.
- [21] Pedersen F, Bjørnestad E, Andersen H V, Kj lholt J, Poll C. Characterization of sediments from Copenhagen harbour by use of biotests. *Water Science and Technology*, 1998, 37(6): 233-240.
- [22] Wang L X, Chen J S, Hong S, Fan W H. The new advances of sediment quality criteria for heavy metals — The biological effect database-based approach. *Environmental Science & Technology*, 2001, 94(2): 4-8.
- [23] Stead-Dexter K, Ward N I. Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater. *Science of the Total Environment*, 2004, 334-335: 271-277.
- [24] Zou L M, Wang C, Feng S L. Potential biological toxicity assessment on heavy metal pollution in surface sediments of Xuanwu Lake. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2008, 17(2): 280-284.
- [25] Tang Z W, Cheng J L, Yue Y, Chen Y M. Accumulations and risks of heavy metals in the sediments from 8 typical lakes in Wuhan, China. *Journal of Lake Sciences*, 2009, 21(1): 61-68.
- [26] Zhu W H, Huang T L, Chai B B, Zhang Y Z, Lu J S. The Impact of the redox conditions on the speciation of the heavy metals in the sediment of the Fenhe Reservoir and their assessments of the potential ecological risk. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2009, 23(2): 34-40.
- [27] Allen H E Hansen D J. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environment Research*, 1996, 68(1): 42-54.
- [28] Liu E F, Shen J, Yang L Y, Zhu Y X, Sun Q Y, Wang J J. Chemical fractionation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Nansihu Lake and its main inflow rivers, China. *Environmental Science*, 2007, 28(6): 1377-1383.
- [29] Fan W H, Zhang B, Zhang R, Deng B S. Speciation characteristics and potential ecological risk of heavy metals in surface sediments of Jinzhou Bay. *Marine Environmental Science*, 2008, 27(1): 54-58.
- [30] Zhang F Y, Yan B X, Zhu L L. Speciation of heavy metals in sediment of the Songhua River, northeast of China. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1): 163-167.
- [31] Yu R L, Wang L J, Hu G R, Zhao Y H. Speciation and potential ecological risk of heavy metals in sediments from tidal reaches of the Jinjiang River. *Earth and Environment*, 2008, 36(2): 113-118.
- [32] Luo M, Li J, Cao W, Wang M. Study of heavy metal speciation in branch sediments of Poyang Lake. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(2): 161-166.
- [33] Wartel M, Skiker M, Auger Y, Boughriet A. Interaction of manganese (II) with carbonates in seawater: assessment of the solubility product of MnCO₃ particles. *Marine Chemistry*, 1990, 29: 99-117.
- [34] Chapman P M, Mann G S. Sediment quality values (SQVs) and ecological risk assessment (ERA). *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 38(5): 339-344.
- [35] Tang Z W, Yue Y, Cheng J L. Pollution characteristics and risks of heavy metals in the sediments from the middle and small rivers in Wuhan. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(1): 132-136.

参考文献:

- [2] 范文宏, 张博, 陈静生, 张融, 邓宝山. 锦州湾沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价. *环境科学学报*, 2006, 26(6): 1000-1005.
- [3] 李莲芳, 曾希柏, 李国学, 梅旭荣. 北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价. *环境科学学报*, 2007, 27(2): 289-297.
- [5] 单丽丽, 袁旭音, 茅昌平, 季峻峰. 长江下游不同源沉积物中重金属特征及生态风险. *环境科学*, 2008, 29(9): 2399-2404.
- [7] 宁建凤, 邹献中, 杨少海, 陈勇, 巫金龙, 孙丽丽. 广东大中型水库底泥重金属含量特征及潜在生态风险评价. *生态学报*, 2009, 29

(11): 6059-6067.

- [9] 李永华, 王五一, 杨林生, 李海蓉. 湘西多金属矿区汞铅污染土壤的环境质量. 环境科学, 2005, 26(5): 187-191.
- [11] 刘益贵, 彭克俭, 沈振国. 湖南湘西铅锌矿区植物对重金属的积累. 生态环境, 2008, 17(3): 1042-1048.
- [12] 沈华. 湘西地区锰渣污染及防治措施. 中国锰业, 2007, 25(2): 73-74, 84, 94.
- [13] 胡南, 粟银, 秦志峰, 吴彦琼, 郑济芳. 花垣河锰污染及其成因分析. 环境监测管理与技术, 2008, 20(3): 52-55, 73.
- [14] 刘俊, 朱允华, 胡南, 吴彦琼, 胡劲松, 郑济芳. 花垣河软体动物多样性调查和水质评价. 中国环境监测, 2009, 25(3): 73-76.
- [17] 宁晓波, 项文化, 方晰, 闫文德, 邓湘雯. 贵阳花溪区石灰土林地土壤重金属含量特征及其污染评价. 生态学报, 2009, 29(4): 2169-2177.
- [18] 祝云龙, 姜加虎, 孙占东, 黄群, 王红娟, 周云凯. 洞庭湖沉积物中重金属污染特征与评价. 湖泊科学, 2008, 20(4): 477-485.
- [19] 曲蛟, 马振宇, 从俏, 袁星, 王莉莉. 钼矿区交通运输干线周边菜地土壤重金属污染分析与评价. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 0178-0181.
- [22] 王立新, 陈静生, 洪松, 范文宏. 水体沉积物重金属质量基准研究新进展——生物效应数据库法. 环境科学与技术, 2001, 94(2): 4-8.
- [24] 邹丽敏, 王超, 冯士龙. 玄武湖沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价. 长江流域资源与环境, 2008, 17(2): 280-284.
- [25] 唐阵武, 程家丽, 岳勇, 陈玉敏. 武汉典型湖泊沉积物中重金属累积特征及其环境风险. 湖泊科学, 2009, 21(1): 61-68.
- [26] 朱维晃, 黄廷林, 柴蓓蓓, 张玉政, 卢金锁. 环境条件变化下汾河水库沉积物中重金属形态分布特征及潜在生态风险评价. 干旱区资源与环境, 2009, 23(2): 34-40.
- [28] 刘恩峰, 沈吉, 杨丽原, 朱育新, 孙庆义, 王建军. 南四湖及主要入湖河流表层沉积物重金属形态组成及污染研究. 环境科学, 2007, 28(6): 1377-1383.
- [29] 范文宏, 张博, 张融, 邓宝山. 锦州湾沉积物中重金属形态特征及其潜在生态风险. 海洋环境科学, 2008, 27(1): 54-58.
- [30] 张凤英, 阎百兴, 朱立禄. 松花江沉积物重金属形态赋存特征研究. 农业环境科学学报, 2010, 29(1): 163-167.
- [31] 于瑞莲, 王荔娟, 胡恭任, 赵元慧. 晋江感潮河段沉积物重金属赋存形态及潜在生态风险. 地球与环境, 2008, 36(2): 113-118.
- [35] 唐阵武, 岳勇, 程家丽. 武汉市中小河流沉积物重金属污染特征及其生态风险. 水土保持学报, 2009, 23(1): 132-136.