

# 九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险

林承奇<sup>1</sup> 胡恭任<sup>1,2</sup> 于瑞莲<sup>1\*</sup> 韩璐<sup>1</sup>

(1. 华侨大学化工学院 厦门 361021; 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550081)

摘要: 分别用改进的 BCR 四步提取法和稀硝酸单级提取法分析九龙江 17 个表层沉积物中 15 种重金属元素的赋存形态特征。BCR 四步提取法表明 九龙江表层沉积物中大部分重金属( Fe、Ni、V、Tl、Ba、Sb、Ga、Cr 和 Sr) 以残渣态为主; Mn 可提取态含量最高( 占总量 83.8%) ,其次为 Cd、Pb、Zn、Co 和 Cu( 分别占总量 80.0%、75.5%、74.3%、70.8% 和 57.7%)。稀硝酸提取法表明 Pb、Mn、Cd、Co、Zn 和 Cu 的稀硝酸可提取态具有较高比例( 分别占总量 70.4%、65.4%、58.7%、48.4%、44.5% 和 45.5%)。次生相与原生相分布比值法( RSP) 评价结果表明 九龙江表层沉积物中 Pb、Mn、Cd、Co、Zn 和 Cu 具有较高生态风险。综合对比两种提取方式分析结果,各有优缺点。一般情况下,稀硝酸单级提取法已足以分析沉积物中重金属生物有效性及生态风险。

关键词: BCR 提取; 稀硝酸单级提取; RSP; 生物有效性; 九龙江

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-1002-08 DOI: 10.13227/j.hjx.201607087

## Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River

LIN Cheng-qi<sup>1</sup>, HU Gong-ren<sup>1,2</sup>, YU Rui-lian<sup>1\*</sup>, HAN Lu<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** Speciation characteristics of fifteen heavy metals in seventeen surface sediments from Jiulong River was analyzed using the modified BCR protocol and dilute HNO<sub>3</sub> method, respectively. The results of the modified BCR protocol showed that most of the elements ( Fe, Ni, V, Tl, Ba, Sb, Ga, Cr and Sr) existed mainly in residual fractions, and extractable fraction was dominant for Mn ( 83.8% ), followed by Cd, Pb, Zn, Co and Cu ( 80.0%, 75.5%, 74.3%, 70.8% and 57.7% ). The results of dilute HNO<sub>3</sub> method showed that the proportions of the dilute HNO<sub>3</sub>-extractable fractions of Pb, Mn, Cd, Co, Zn and Cu were higher ( 70.4%, 65.4%, 58.7%, 48.4%, 44.5% and 45.5% ). The assessment results of RSP ( ratio of secondary phase to primary phase) indicated that Pb, Mn, Cd, Co, Zn and Cu in surface sediments of Jiulong River had higher ecological risks. Both extraction methods had merits and demerits respectively. In general, the dilute HNO<sub>3</sub> method is enough to analyze the bioavailability and ecological risk of heavy metals in sediments.

**Key words:** BCR protocol; dilute HNO<sub>3</sub> method; RSP; bioavailability; Jiulong River

水体沉积物对水域污染特征具有指示作用,并可较好反映自然因素与人类活动对水体环境的长期影响<sup>[1]</sup>。重金属因其高毒、不可降解和生物富集等特性而被视为沉积物中重要的污染物<sup>[2]</sup>。沉积物中重金属可能因人类活动或自然条件改变等而再次释放到上覆水体,造成水环境的“二次污染”<sup>[3]</sup>。

重金属在沉积物中以各种形态存在,不同形态表现出不同的化学活性、生物可利用性以及潜在生态毒性等,因此,单以沉积物中重金属总量很难全面表征污染特性及其对水生生物的毒性效应<sup>[4-6]</sup>。研究沉积物中重金属赋存形态有助于进一步了解沉积物中重金属迁移性、生物有效性及潜在生态毒性<sup>[7,8]</sup>。环境工作者针对沉积物中重金属赋存形态的研究形成了不同的提取方法,根据提取方法的操作流程复杂程度可以将这些提取方法归纳为两类:

单级提取法(如稀硝酸单级提取法<sup>[9]</sup>)和多级连续提取法(如改进的 BCR 四步连续提取法<sup>[10]</sup>)。已有不少报道运用不同提取方法对重金属赋存形态进行研究及比较分析,但目前尚未形成统一的标准方法<sup>[11,12]</sup>。

九龙江是福建省第二大河流,主要包括北溪和西溪两条支流,是海峡西岸经济区主要的饮用水源和工农业生产水源,水环境安全意义重大<sup>[13,14]</sup>。该流域有数百万人口,农业及畜禽养殖业较发达,沿途分布着众多企业如采矿业、化肥厂、燃煤电厂等。

收稿日期: 2016-07-13; 修订日期: 2016-09-26  
基金项目: 国家自然科学基金项目(21177043, 21077036); 环境地球化学国家重点实验室开放课题项目( SKLEG2016901); 华侨大学研究生科研创新能力培育计划资助项目(423)  
作者简介: 林承奇(1991~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境监测与评价, E-mail: lincengqia@163.com  
\* 通信作者, E-mail: ruiliany@hqu.edu.cn

近年来,随着流域工农业生产以及城市化、工业化的发展,流域已受到一定程度污染<sup>[15]</sup>。目前对九龙江流域重金属污染的研究主要集中于河口区,且主要基于重金属总量进行评价,缺乏对九龙江流域沉积物重金属赋存形态研究<sup>[16,17]</sup>。

本研究分别通过改进的 BCR 四步连续提取法和稀硝酸单级提取法提取九龙江(北溪和西溪)共 17 个表层沉积物样品中的 15 种重金属,测定各形态含量,并用次生相与原生相分布比法分别对两种提取方法的结果进行评价,分析两种提取方法优缺点,以期对沉积物重金属赋存形态提取方法的选择及评价方法标准的建立提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与预处理

2012 年 10 月期间,枯水期水位最低时采集了九龙江表层沉积物样品共 17 个(图 1)。利用手持 GPS 进行定位,记录经纬度信息。在每个采样点的 5 m × 5 m 范围内采集 3 个表层 0 ~ 5 cm 沉积物样品混合均匀作为一个样品。将样品装入干净的自封袋中密封,于 -20℃ 条件下冷冻 24 h,然后将样品经冷冻干燥、去除杂物及研磨后过 63 μm 尼龙筛,筛下样装入干净的自封袋中保存备用。

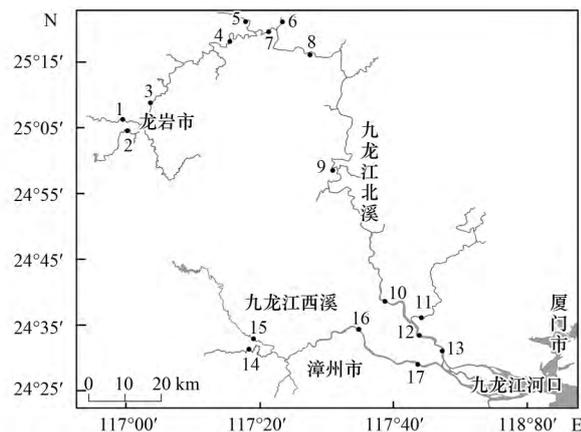


图 1 九龙江表层沉积物采样点分布示意

Fig. 1 Sampling sites of surface sediments in Jiulong River

### 1.2 样品分析

沉积物中重金属赋存形态分别采用改进的 BCR 四步提取法和稀硝酸单级提取法进行提取。

改进的 BCR 四步提取法将重金属分为 4 个形态<sup>[10]</sup>: F1 弱酸溶态、F2 可还原态、F3 可氧化态和 F4 残渣态。根据形态特征,将前 3 态(F1、F2 和 F3)称为生物有效态,将 F4 态称为不可利用态<sup>[18]</sup>。各形态提取步骤见图 2,各形态提取液置于冰箱 4℃

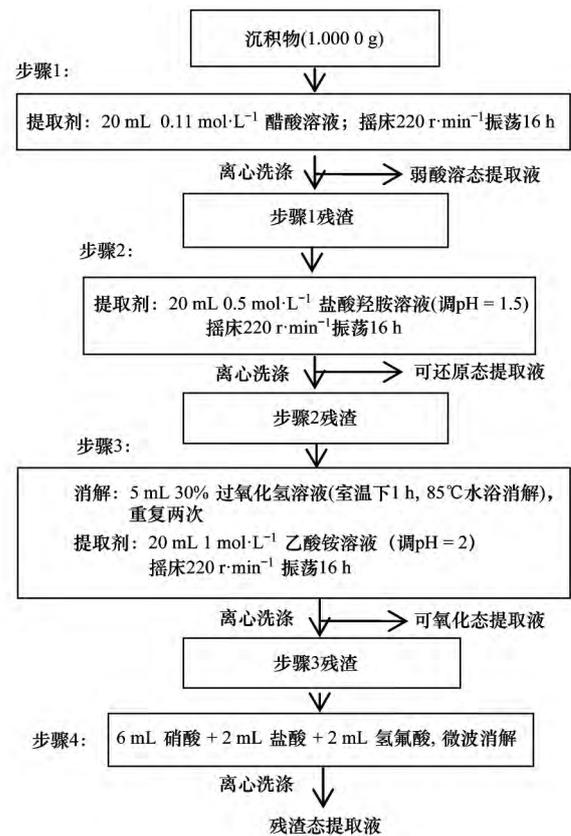


图 2 改进的 BCR 提取法分离提取示意

Fig. 2 Schematic diagram of the modified BCR protocol

保存待测。

稀硝酸单级提取法利用 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸溶液直接提取沉积物中酸可提取态重金属,以评估重金属的生物可利用性<sup>[9]</sup>。具体提取步骤为:准确称取约 0.2 g 沉积物样品于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸溶液,于(22 ± 5)℃ 下振荡提取 24 h, 4 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 10 min, 上清液过滤至 50 mL 容量瓶中。用 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸溶液洗涤 2 ~ 3 次(每次约 10 mL), 离心过滤后合并上清液。用 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸溶液定容,置于冰箱 4℃ 条件下保存待测。

上述形态提取液中 Fe 和 Mn 元素用原子吸收光谱法(AAS, TAS-986 型,北京普析通用公司)测定; Zn、Ni、Pb、Cu、Cr、V、Co、Cd、Sr、Ba、Sb、Tl 和 Ga 元素用 ICP-MS(Optima 700DV 型,美国 PE 公司)测定。

实验所用试剂均为优级纯,实验过程中,每批样品处理过程均随机抽取一个样品作 3 次平行实验,同时做全程空白并以沉积物成分分析标准物质(GBW07314)做全程质量监控。BCR 四态回收率为 81.1% ~ 119.9%,平行样分析的相对标准偏差

(RSD) 均小于 5%。

### 1.3 生态风险评价方法

根据重金属赋存形态特征,运用陈静生等<sup>[19]</sup>提出的次生相与原生相分布比法(ratio of secondary phase and primary phase, RSP)进行评价。将沉积物中的原生矿物称为地球化学原生相,原生矿物的风化产物和外来次生物质统称为地球化学次生相,用存在于次生相中的重金属含量与存在于原生相中的重金属含量的比值来评价沉积物中重金属的污染水平,其计算方法如下:

$$RSP = M_{sec} / M_{prim} \quad (1)$$

式中,RSP为次生相与原生相分布比值; $M_{sec}$ 为沉积物次生相中的重金属含量,本研究以BCR前三态含量之和或稀硝酸可提取态含量为次生相重金属含量; $M_{prim}$ 为沉积物原生相中的重金属含量,本研究以残渣态为原生相重金属含量。根据RSP,重金属污染程度大小分为4个等级:RSP < 1(无污染),1 < RSP < 2(轻度污染),2 < RSP < 3(中度污染),3 < RSP(重度污染)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物重金属 BCR 四态分布特征

九龙江表层沉积物重金属BCR四态含量统计列于表1。从中可以看出,同种重金属各形态含量变异系数(CV)均较大,说明重金属各形态在空间分布上差异较大。例如,沉积物中F1态Pb含量的变异系数最大(CV = 2.01),含量范围为0.294 ~ 45.85 mg·kg<sup>-1</sup>,平均为5.55 mg·kg<sup>-1</sup>。根据沉积物中重金属各形态含量,计算各形态含量占总量比例,结果见图3。从中可以看出,不同重金属的形态分布差异较大,例如,沉积物中Pb主要以F2态存在,其占总量比例为37.3% ~ 72.2%,平均为55.1%;沉积物中Sb则主要以F4态存在,其占总量比例为66.2% ~ 91.8%,平均为80.3%。从空间分布上看,九龙江表层沉积物中Zn、Ni、Co、Cd和Sr的生物有效态含量呈现出从上游往下游降低的趋势。各重金属BCR四态平均比例见图4(a),Fe、Ni、V、Tl、Ba、Sb、Ga、Cu、Cr和Sr主要以F4态存在;Pb主要以F2态存在;Mn主要以F1态和F2态存在;Zn、Cd和Co的各形态所占比例类似。

沉积物中重金属不同形态具有不同的迁移性和潜在生态毒性<sup>[20]</sup>。沉积物中重金属未受污染前形态组成相对稳定,而受到污染后,生物有效态含量会明显增加,更容易造成“二次污染”<sup>[21]</sup>。

F1态主要为可交换态和碳酸盐结合态,可在水体环境条件变化(如pH下降)时向水体迁移并能直接被生物利用,危害较大<sup>[22]</sup>。九龙江表层沉积物中Mn、Zn和Cd主要以F1态存在,平均含量分别为791.8、72.30和0.534 mg·kg<sup>-1</sup>,占总量平均比例分别为41.5%、27.0%和33.4%。此外,Ni、Co和Sr也有一定比例以F1态存在,其平均含量分别为2.36、2.54和11.96 mg·kg<sup>-1</sup>,占总量平均比例分别为12.2%、19.3%和20.4%。

F2态主要为铁锰氧化物结合态,当沉积物中氧化还原电位降低或水体缺氧时,该形态重金属会释放到水体造成污染<sup>[23]</sup>。九龙江表层沉积物中Pb和Co主要以F2态存在,其平均含量分别为120.4 mg·kg<sup>-1</sup>和4.51 mg·kg<sup>-1</sup>,占总量平均比例分别为62.5%和34.2%。此外,Fe、Mn、Zn、Ni、Cu和Cd也有一定比例以F2态存在,其平均含量分别为6764、701.1、63.05、4.92、17.53和0.401 mg·kg<sup>-1</sup>,占总量平均比例分别为20.9%、36.8%、23.6%、25.5%、23.5%和25.1%。有研究表明,Pb易与铁锰氧化物结合形成稳定的络合物,在氧化条件下不易释放<sup>[24]</sup>。Pb和Co主要以F2态存在可能与沉积物含氧条件较好有关。

F3态主要为有机物和硫化物结合态,相对稳定,在较强的氧化条件下能向水体释放<sup>[25]</sup>。九龙江表层沉积物中Zn、Cu和Cd的F3态占有一定比例,其平均含量分别为64.31、18.29和0.343 mg·kg<sup>-1</sup>,占总量平均比例分别为24.1%、24.5%和21.5%。

F4态主要存在于原生矿和次生矿的矿物晶格中,性质较稳定,几乎不能被生物所利用,只有通过化学反应先转化为可溶态才能对生物产生影响<sup>[26]</sup>。九龙江表层沉积物中Fe、Ni、V、Tl、Ba、Sb、Ga、Cu、Cr和Sr主要以残渣态存在,平均含量分别为22732、9.06、20.64、0.899、225.0、1.54、16.95、31.53、32.07和38.22 mg·kg<sup>-1</sup>,占总量平均比例分别为70.1%、46.9%、74.8%、79.3%、72.7%、96.5%、67.7%、42.2%、71.6%和65.3%。此外,Zn、Pb和Co也有一定比例以F4态存在,平均含量分别为67.61、47.31和3.84 mg·kg<sup>-1</sup>,占总量平均比例分别为25.3%、24.5%和29.2%。

根据形态特征,BCR前三态(F1、F2和F3)称为生物有效态,从分析结果可知,九龙江表层沉积物中Mn、Zn、Pb、Cu、Co和Cd的生物有效态所占比例较高,其生物有效态平均含量分别为1599、

表 1 九龙江表层沉积物重金属 BCR 四态含量统计/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 1 Concentrations of the four BCR fractions of heavy metals in the surface sediments from Jiulong River/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 

形态	Fe				Mn				Zn			
	最大值	最小值	平均值	CV	最大值	最小值	平均值	CV	最大值	最小值	平均值	CV
F1	613.6	0.645	213.8	0.83	3045	127.6	791.8	0.98	285.1	17.47	72.30	1.07
F2	12511	1237	6764	0.43	3618	124.8	701.1	1.24	271.4	13.91	63.05	1.09
F3	6085	532.8	2698	0.61	315.7	21.10	105.6	0.87	296.8	12.59	64.31	1.11
F4	51270	11598	22732	0.49	1386	72.44	309.1	1.07	178.4	26.96	67.61	0.54
有效态	18854	1772	9676	0.46	5347	285.8	1599	0.97	853.3	43.98	199.7	1.05
	Ni				Pb				Cu			
F1	11.36	0.207	2.36	1.12	45.85	0.294	5.55	2.01	21.89	1.63	7.31	0.84
F2	20.69	0.274	4.92	1.09	662.8	16.30	120.4	1.53	85.81	5.03	17.53	1.17
F3	6.81	0.220	2.97	0.62	91.82	2.854	19.52	1.25	80.59	2.86	18.29	1.14
F4	18.17	2.23	9.06	0.39	196.6	10.18	47.31	1.17	168.1	7.15	31.53	1.58
有效态	31.34	0.701	10.25	0.89	721.8	20.45	145.5	1.46	177.2	12.95	43.12	1.05
	Cr				V				Co			
F1	1.41	0.073	0.416	0.85	2.11	0.001	0.446	1.43	8.19	0.348	2.54	0.87
F2	16.58	1.24	5.41	0.74	24.22	5.22	12.03	0.41	8.75	1.09	4.51	0.49
F3	25.29	1.34	6.90	0.80	9.86	1.24	2.71	0.72	4.20	0.732	2.29	0.41
F4	89.56	8.14	32.07	0.62	59.32	20.64	45.13	0.23	6.00	1.80	3.84	0.29
有效态	42.78	2.66	12.73	0.75	36.18	7.62	15.19	0.44	20.27	2.22	9.34	0.53
	Cd				Sr				Ba			
F1	4.28	0.045	0.534	2.01	22.05	2.96	11.96	0.50	58.02	12.27	27.96	0.41
F2	2.21	0.051	0.401	1.45	18.37	1.55	6.66	0.67	95.35	27.12	54.84	0.35
F3	2.49	0.032	0.343	1.85	4.40	0.616	1.67	0.64	39.20	2.74	12.87	0.74
F4	1.33	0.101	0.319	1.05	72.35	24.51	38.22	0.32	518.7	108.7	255.0	0.39
有效态	8.97	0.132	1.28	1.74	40.26	5.32	20.30	0.51	190.6	55.22	95.66	0.33
	Sb				Tl				Ga			
F1	0.059	0.000	0.016	1.05	0.073	0.002	0.026	0.92	5.95	1.24	2.52	0.50
F2	0.195	0.000	0.029	1.60	0.282	0.047	0.138	0.59	8.27	1.18	4.12	0.54
F3	0.058	0.001	0.010	1.38	0.244	0.014	0.071	0.75	2.89	0.416	1.44	0.50
F4	4.96	0.416	1.54	0.67	1.60	0.554	0.899	0.29	64.04	6.59	16.95	0.77
有效态	0.312	0.015	0.056	1.32	0.529	0.064	0.234	0.59	16.93	3.52	8.09	0.44

199.7、145.4、43.12、9.34 和 1.28  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 占总量平均比例分别为 83.8%、74.3%、75.5%、57.7%、70.8% 和 80.0%。这些元素生物有效态含量较高, 说明比较容易迁移且对水生生物具有较高的潜在生物毒性, 应引起重视。

## 2.2 沉积物重金属稀硝酸可提取态分布特征

九龙江表层沉积物重金属稀硝酸可提取态含量统计列于表 2, 稀硝酸可提取态重金属占总量比例分布见图 4(b) 和图 5。同种重金属稀硝酸可提取态含量的变异系数(CV) 均较大, 说明重金属稀硝酸可提取态在空间分布上差异较大。同时, 不同重金属稀硝酸可提取态分布存在较大差异。

稀硝酸可提取态重金属为沉积物中能在一定酸性条件下释放的重金属, 即在一定酸性条件下可被生物所利用, 故可用于评价重金属生物可利用性, 将其称为生物有效态。酸可提取态重金属含量越高, 则具有越强的迁移能力并对水生生物具有越高的潜

在毒性风险。与 BCR 法提取结果类似, Pb、Mn、Cd、Co、Cu 和 Zn 的稀硝酸可提取态具有较高比例, 其平均含量分别为 135.8、1246、0.937、6.38、33.98 和 119.0  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 占总量平均比例分别为 70.4%、65.4%、58.7%、48.4%、45.5% 和 44.5%。说明这些元素比较容易迁移且对水生生物具有较高的潜在生物毒性。

从空间分布上看, 与 BCR 法可提取态结果类似, Zn、Ni、Co、Cd 和 Sr 的酸可提取态含量呈现比较明显的从上游往下游降低的趋势。这可能与上游工农业生产及畜禽养殖场污水排放有关。

## 2.3 沉积物重金属生态风险评价

运用次生相与原生相分布比值法对九龙江表层沉积物中重金属生态风险进行评价, 结果见图 6。

以 BCR 前 3 态之和为次生相重金属含量, 以 F4 态为原生相重金属含量。结果可知, 九龙江表层沉积物中 Mn 平均 RSP 值为 5.9, 88.2% 采样点表

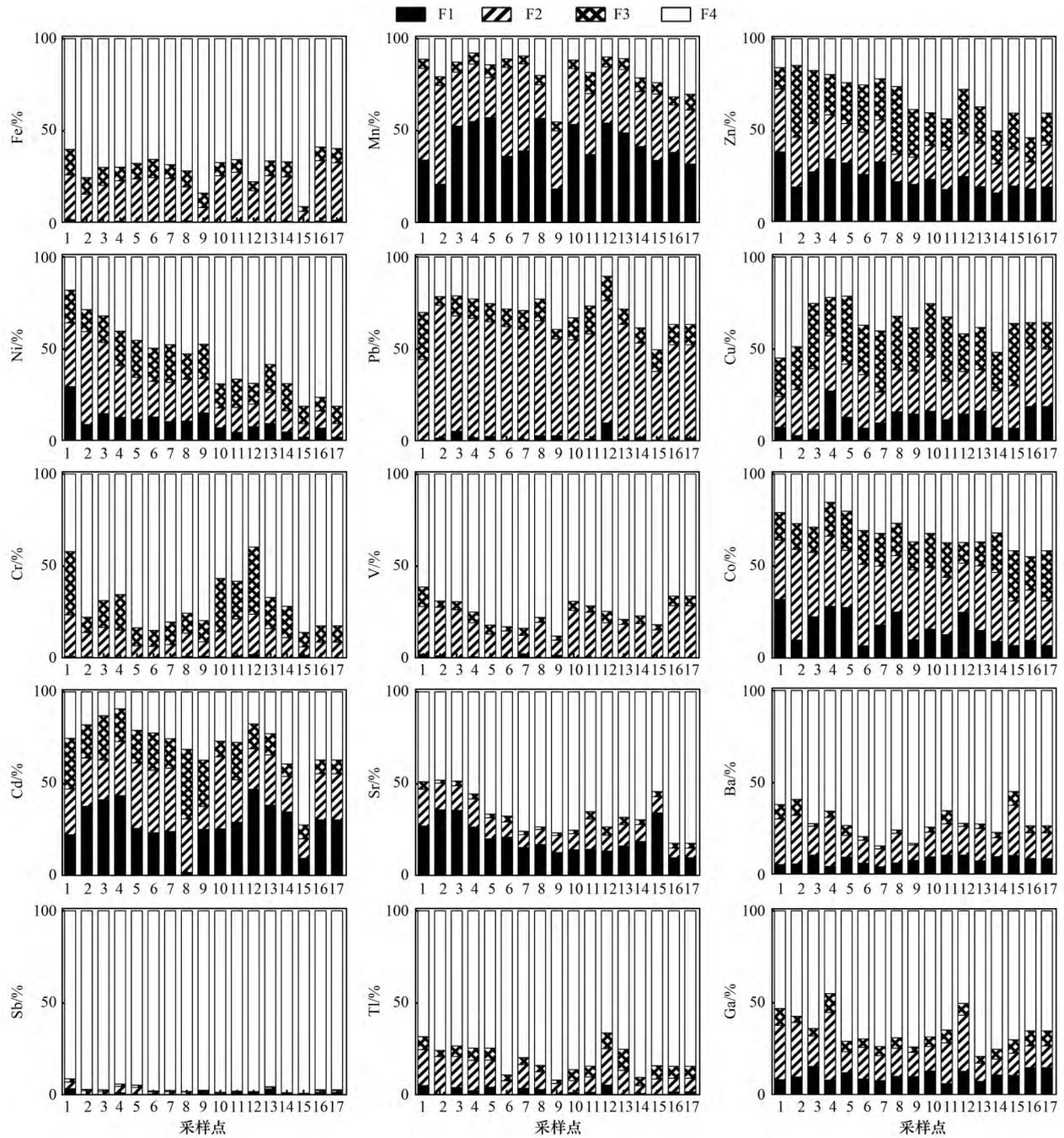


图3 九龙江表层沉积物重金属BCR形态分布

Fig. 3 BCR speciation of heavy metals in surface sediments from Jiulong River

表2 九龙江表层沉积物重金属稀硝酸可提取态含量统计/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 2 Concentrations of the dilute  $\text{HNO}_3$ -extractable fractions of heavy metals in the surface sediments from Jiulong River/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

项目	Fe	Mn	Zn	Ni	Pb	Cu	Cr	V
最大值	15 083	4 162	543.2	23.08	666.3	130.7	16.01	16.17
最小值	1 435	241.4	16.02	0.477	18.56	9.43	1.62	4.03
平均值	8 097	1 246	119.0	6.92	135.8	33.98	6.82	9.01
CV	0.46	0.98	1.23	0.95	1.46	1.01	0.59	0.31
项目	Co	Cd	Sr	Ba	Sb	Tl	Ga	
最大值	15.46	6.92	48.10	166.8	0.243	0.482	15.59	
最小值	1.60	0.103	4.63	35.64	0.011	0.062	2.98	
平均值	6.38	0.937	18.83	79.12	0.043	0.214	7.02	
CV	0.62	1.85	0.60	0.41	1.36	0.59	0.51	

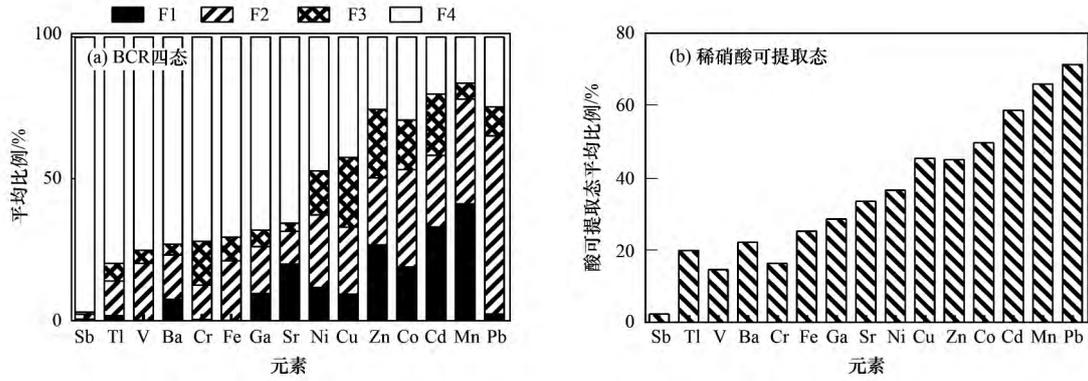


图 4 九龙江表层沉积物重金属形态平均分布

Fig. 4 Chemical speciation of heavy metals in surface sediments from Jiulong River

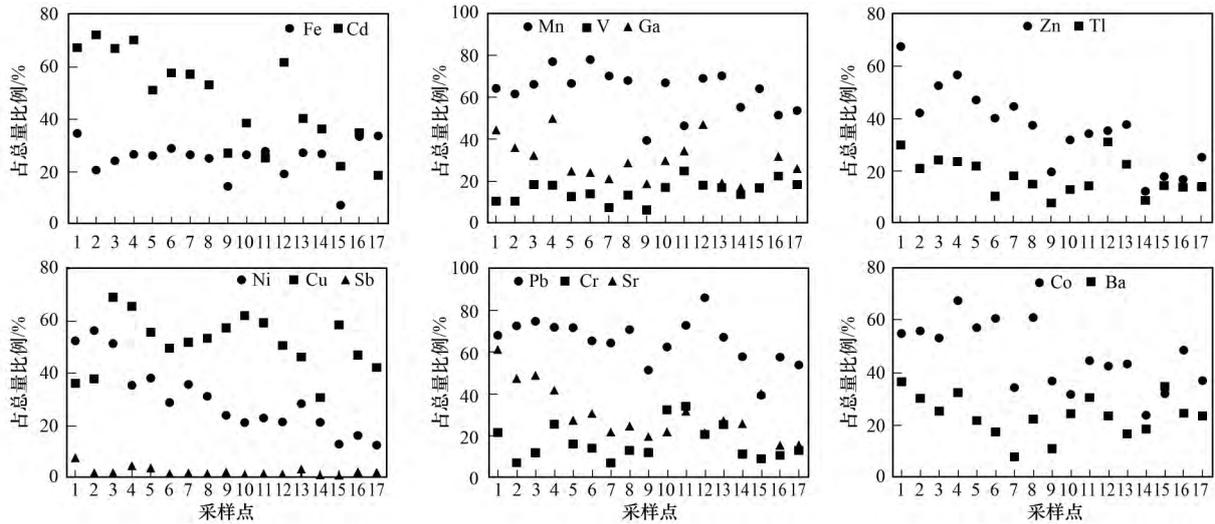


图 5 九龙江表层沉积物重金属酸可提取态分布

Fig. 5 Acid-extractable speciation of heavy metals in surface sediments from Jiulong River

现为重度污染; Cd 平均 RSP 值为 3.4 ,35.3% 采样点表现为重度污染,29.4% 采样点为中度污染,23.5% 采样点为轻度污染; Pb 平均 RSP 值为 2.8 ,29.4% 采样点为重度污染,41.2% 采样点为中度污染,23.5% 采样点为轻度污染; Zn 平均 RSP 值为 2.7 ,35.3% 采样点为重度污染,41.2% 采样点为中度污染,23.5% 采样点为轻度污染; Co 平均 RSP 值为 2.4 ,17.6% 采样点为重度污染,41.2% 采样点为中度污染,41.2% 采样点为轻度污染; Cu 平均 RSP 值为 2.0 ,11.8% 采样点为重度污染,23.5% 采样点为中度污染,52.9% 采样点为轻度污染; Ni 平均 RSP 值为 1.1 ,17.6% 采样点为中度~重度污染,29.4% 采样点为轻度污染; Ga、Sr、Cr、Fe、Ba、V、Tl 和 Sb 平均 RSP 值均小于 1,各采样点基本为无污染。

以稀硝酸可提取态为次生相重金属含量,以残渣态(总量与稀硝酸可提取态之差)为原生相重金

属含量。结果可知,九龙江表层沉积物中 Pb 平均 RSP 值为 2.2 ,5.9% 采样点为重度污染,47.0% 采样点为中度污染,41.2% 采样点为轻度污染; Mn 平均 RSP 值为 1.9 ,11.8% 采样点为重度污染,35.3% 采样点为中度污染,41.2% 采样点为轻度污染; Cd 平均 RSP 值为 1.2 ,23.5% 采样点为中度污染,29.4% 采样点为轻度污染; Cu 平均 RSP 值为 1.1 ,5.9% 采样点为中度污染,52.9% 采样点为轻度污染; Co 平均 RSP 值为 1.0 ,5.9% 采样点为中度污染,35.3% 采样点为轻度污染; Zn 平均 RSP 值为 0.7 ,5.9% 采样点为中度污染,11.8% 采样点为轻度污染; Sr、Ni、Ga、Fe、Ba、Tl、Cr、V 和 Sb 平均 RSP 值均小于 1,在各采样点基本为无污染。

从两者评价结果中可以看出,不同重金属之间污染程度大小分布趋势基本一致,但后者评价的污染程度整体上比前者低,因为两种提取方式所提取和定义的生物有效态重金属含量存在差异。

对比稀硝酸单级提取的生物有效态含量和 BCR 连续提取的生物有效态含量,定义提取比如下:

$$\text{提取比} = \frac{\text{稀硝酸提取的生物有效态含量}}{\text{BCR 提取的生物有效态含量}} \times 100\%$$

提取比计算结果见图 7. 各重金属提取比存在差异,其中,Pb 提取比最高,平均达 91.9% (79.5% ~ 99.1%) Zn 提取比最低,平均 51.5% (24.6% ~

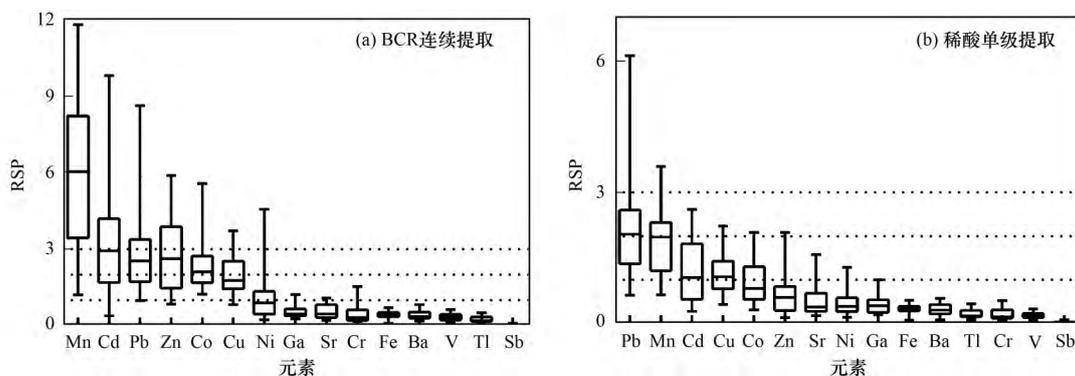


图 6 九龙江表层沉积物次生相与原生相分布比值 (RSP)

Fig. 6 RSPs of heavy metals in surface sediments from Jiulong River

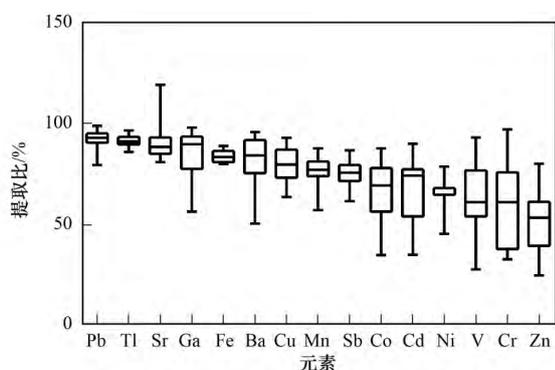


图 7 两种提取方式重金属生物有效态提取比

Fig. 7 Ratios of heavy metals bioavailability by two extraction methods

### 3 结论

(1) 改进的 BCR 四步提取法结果表明,沉积物中各重金属赋存形态分布存在较大差异,其中,Fe、Ni、V、Tl、Ba、Sb、Ga、Cu、Cr 和 Sr 以 F4 态为主; Pb 以 F2 态为主; Mn 以 F1 态和 F2 态为主; Zn、Cd 和 Co 各形态所占比例较平均. Mn、Cd、Pb、Zn、Co 和 Cu 的生物有效态(前三态和)所占比例较高,占总量平均比例分别为 83.8%、80.0%、75.5%、74.3%、70.8% 和 57.7%.

(2) 稀硝酸单级提取法结果表明,Pb、Mn、Cd、Co、Cu 和 Zn 的稀硝酸可提取态占总量平均比例分别为 70.4%、65.4%、58.7%、48.4%、45.5% 和

80.2%.

综合以上分析可知,稀酸单级提取法操作简单,成本较低,常用于研究沉积物中重金属生物有效性,但未能充分描述沉积物中重金属形态分布. BCR 多级提取法能较好分析沉积物中重金属具体形态分布,但操作过程繁琐,提取实验周期较长.一般情况下,稀硝酸单级提取法已足以分析重金属的生物有效性并进行生态风险评价.

44.5%.

(3) 利用次生相与原生相分布比值进行风险评价,Mn、Cd、Pb、Zn、Co 和 Cu 生态风险较高.两种提取法的结果趋势较一致,但稀硝酸提取态含量明显低于 BCR 法前 3 态之和.两种提取方法各有优缺点,一般情况下,稀硝酸单级提取法已足以分析重金属的生物有效性并进行生态风险评价.

#### 参考文献:

- [1] 黄莹,李永霞,高甫威,等. 小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价[J]. 环境科学,2015,36(6): 2046-2053.  
Huang Y, Li Y X, Gao F W, et al. Speciation and risk assessment of heavy metals in surface sediments from the heavily polluted area of Xiaoqing River [J]. Environmental Science, 2015, 36(6): 2046-2053.
- [2] 柏建坤,李潮流,康世昌,等. 雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价[J]. 环境科学,2014,35(9): 3346-3351.  
Bai J K, Li C L, Kang S C, et al. Chemical speciation and risk assessment of heavy metals in the middle part of Yarlung Zangbo surface sediments [J]. Environmental Science, 2014, 35(9): 3346-3351.
- [3] Wang S F, Jia Y F, Wang S Y, et al. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(1): 23-31.
- [4] Venkatramanan S, Ramkumar T, Anithamary I, et al. Speciation of selected heavy metals geochemistry in surface sediments from Tirumalairajan river estuary, east coast of India [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(8):

- 6563-6578.
- [ 5 ] Canuto F A B , Garcia C A B , Alves J P H , *et al.* Mobility and ecological risk assessment of trace metals in polluted estuarine sediments using a sequential extraction scheme [ J ]. *Environmental Monitoring and Assessment* , 2013 , **185** ( 7 ) : 6173-6185.
- [ 6 ] Delgado J , Barba-Brioso C , Nieto J M , *et al.* Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions ( Guadiana saltmarshes , SW Iberian Peninsula ) : I. Surficial sediments [ J ]. *Science of the Total Environment* , 2011 , **409** ( 19 ) : 3666-3679.
- [ 7 ] Ranjan R K , Singh G , Routh J , *et al.* Trace metal fractionation in the Pichavaram mangrove-estuarine sediments in southeast India after the tsunami of 2004 [ J ]. *Environmental Monitoring and Assessment* , 2013 , **185** ( 10 ) : 8197-8213.
- [ 8 ] 王书航,王雯雯,姜霞,等. 蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究 [ J ]. *环境科学* , 2013 , **34** ( 9 ) : 3562-3571.  
Wang S H , Wang W W , Jiang X , *et al.* Heavy metal speciation and stability in the sediment of Lihu Lake [ J ]. *Environmental Science* , 2013 , **34** ( 9 ) : 3562-3571.
- [ 9 ] 张晨晨,胡恭任,于瑞莲,等. 晋江感潮河段沉积物重金属的赋存形态与生物有效性 [ J ]. *环境化学* , 2015 , **34** ( 3 ) : 505-513.  
Zhang C C , Hu G R , Yu R L , *et al.* Speciation and bioavailability of heavy metals in sediments from tidal reach of the Jinjiang River [ J ]. *Environmental Chemistry* , 2015 , **34** ( 3 ) : 505-513.
- [ 10 ] Chakraborty P , Babu P V R , Vudamala K , *et al.* Mercury speciation in coastal sediments from the central east coast of India by modified BCR method [ J ]. *Marine Pollution Bulletin* , 2014 , **81** ( 1 ) : 282-288.
- [ 11 ] 孙瑞瑞,陈华清,李杜康. 基于土壤中铅化学形态的生态风险评估方法比较 [ J ]. *安全与环境工程* , 2015 , **22** ( 5 ) : 47-51.  
Sun R R , Chen H Q , Li D K . Comparison of ecological risk assessment methods based on the chemical forms of lead in soil [ J ]. *Safety and Environmental Engineering* , 2015 , **22** ( 5 ) : 47-51.
- [ 12 ] Guo P R , Duan T C , Song X J , *et al.* Evaluation of a sequential extraction for the speciation of thorium in soils from Baotou area , Inner Mongolia [ J ]. *Talanta* , 2007 , **71** ( 2 ) : 778-783.
- [ 13 ] Chen N W , Wu J Z , Zhou X P , *et al.* Riverine N<sub>2</sub>O production , emissions and export from a region dominated by agriculture in Southeast Asia ( Jiulong River ) [ J ]. *Agriculture , Ecosystems & Environment* , 2015 , **208** : 37-47.
- [ 14 ] 林承奇,胡恭任,于瑞莲. 福建九龙江下游潮间带沉积物铅污染及同位素示踪 [ J ]. *中国环境科学* , 2015 , **35** ( 8 ) : 2503-2510.  
Lin C Q , Hu G R , Yu R L . Lead pollution and isotopic tracing in intertidal sediments of Jiulong River downstream [ J ]. *China Environmental Science* , 2015 , **35** ( 8 ) : 2503-2510.
- [ 15 ] 张莉,祁士华,瞿程凯,等. 福建九龙江流域重金属分布来源及健康风险评估 [ J ]. *中国环境科学* , 2014 , **34** ( 8 ) : 2133-2139.  
Zhang L , Qi S H , Qu C K , *et al.* Distribution , source and health risk assessment of heavy metals in the water of Jiulong River , Fujian [ J ]. *China Environmental Science* , 2014 , **34** ( 8 ) : 2133-2139.
- [ 16 ] 林彩,林辉,陈金民,等. 九龙江河口沉积物重金属污染评价 [ J ]. *海洋科学* , 2011 , **35** ( 8 ) : 11-17.  
Lin C , Lin H , Chen J M , *et al.* Pollution assessment of heavy metals in the sediment of Jiu-long River Estuary [ J ]. *Marine Sciences* , 2011 , **35** ( 8 ) : 11-17.
- [ 17 ] 林承奇,胡恭任,于瑞莲,等. 九龙江近岸表层沉积物重金属污染评价及来源解析 [ J ]. *中国环境科学* , 2016 , **36** ( 4 ) : 1218-1225.  
Lin C Q , Hu G R , Yu R L , *et al.* Pollution assessment and source analysis of heavy metals in offshore surface sediments from Jiulong River [ J ]. *China Environmental Science* , 2016 , **36** ( 4 ) : 1218-1225.
- [ 18 ] 秦延文,张雷,郑丙辉,等. 太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征 [ J ]. *环境科学* , 2012 , **33** ( 12 ) : 4291-4299.  
Qin Y W , Zhang L , Zheng B H , *et al.* Speciation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Taihu Lake [ J ]. *Environmental Science* , 2012 , **33** ( 12 ) : 4291-4299.
- [ 19 ] 陈静生,董林,邓宝山,等. 铜在沉积物各相中分配的实验模拟与数值模拟研究——以鄱阳湖为例 [ J ]. *环境科学学报* , 1987 , **7** ( 2 ) : 140-149.  
Chen J S , Dong L , Deng B S , *et al.* Modeling study on copper partitioning in sediments , a case study of Poyang Lake [ J ]. *Acta Scientiae Circumstantiae* , 1987 , **7** ( 2 ) : 140-149.
- [ 20 ] Gao X L , Zhou F X , Chen C T A . Pollution status of the Bohai Sea: an overview of the environmental quality assessment related trace metals [ J ]. *Environment International* , 2014 , **62** : 12-30.
- [ 21 ] 刘峰,胡继伟,吴迪,等. 基于形态学分析红枫湖沉积物中重金属的分布特征及污染评价 [ J ]. *环境化学* , 2011 , **30** ( 2 ) : 440-446.  
Liu F , Hu J W , Wu D , *et al.* Speciation characteristics and risk assessment of heavy metals in sediments from Hongfeng Lake , Guizhou Province [ J ]. *Environmental Chemistry* , 2011 , **30** ( 2 ) : 440-446.
- [ 22 ] Chen S Y , Lin J G . Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH [ J ]. *Chemosphere* , 2001 , **44** ( 5 ) : 1093-1102.
- [ 23 ] 邱敏娴,胡恭任,于瑞莲,等. 泉州湾洛阳江河口潮滩表层沉积物中重金属赋存形态分析 [ J ]. *环境化学* , 2013 , **32** ( 2 ) : 212-218.  
Qiu M X , Hu G R , Yu R L , *et al.* Speciation of heavy metals in the tidal-flat surface sediment from Luoyang River estuary of Quanzhou Bay [ J ]. *Environmental Chemistry* , 2013 , **32** ( 2 ) : 212-218.
- [ 24 ] Li X D , Shen Z G , Wai O W H , *et al.* Chemical forms of Pb , Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary [ J ]. *Marine Pollution Bulletin* , 2001 , **42** ( 3 ) : 215-223.
- [ 25 ] 周怀东,袁浩,王雨春,等. 长江水系沉积物中重金属的赋存形态 [ J ]. *环境化学* , 2008 , **27** ( 4 ) : 515-519.  
Zhou H D , Yuan H , Wang Y C , *et al.* The chemical speciation of heavy metals in sediments from Yangtze Basin [ J ]. *Environmental Chemistry* , 2008 , **27** ( 4 ) : 515-519.
- [ 26 ] Teasdale P R , Apte S C , Ford P W , *et al.* Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour , Western Tasmania [ J ]. *Estuarine , Coastal and Shelf Science* , 2003 , **57** ( 3 ) : 475-487.