

文章编号 :0253-2468(2003)-01-0053-05

中图分类号 :X522

文献标识码 :A

# 黄河包头段水-沉积物系统中重金属的污染特征

何 江,王新伟,李朝生,孙卫国 (内蒙古大学生态与环境科学系,呼和浩特 010021)

**摘要:**以系统的形态分析实验研究为基础,结合上覆水、悬浮物、沉积物及孔隙水中重金属的分布特征,评价了黄河包头段水体中重金属(Cu、Pb、Zn、Cd)的潜在危害程度。结果表明,黄河包头段干流沉积物中 Pb、Cd 等重金属具有较大的潜在生态危害性,更易造成污染;包头市工业废水对黄河干流水体重金属污染有明显的迭加作用。此外,分层位(按深度)计算的 SQC 值结果揭示,用表层沉积物或不同层位(深度)的混合沉积物所得沉积物重金属质量基准代表某一区域或河段沉积物重金属质量基准有一定的风险性。

**关键词:**重金属;污染特征;水-沉积物系统;黄河包头段

## Pollution character of heavy metals in the water-sediment system from Baotou section of the Yellow River

HE Jiang, WANG Xinwei, LI Chaosheng, SUN Weiguo (Department of Ecology and Environment Science, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China)

**Abstract:** The numerous experimental researches were carried out on chemical forms of heavy metals to assess pollution characteristics of heavy metals of the sediments in the Baotou section of the Yellow River. Based on the experimental researches, using sediment quality criteria (SQC), and combining heavy metals distribution in the water column, suspensions, sediments and porewater, the potential risk of heavy metals in the sediments and piled effect of pollution on the industrial wastewater from the Baotou city for the mainstream of the Yellow River was assessed. The results showed that the trend of change of concentrations of heavy metals in the surface sediments is basically same as that in the suspensions, and the concentrations of heavy metals in the porewater are higher than those in the water column in the mainstream of the Baotou section of the Yellow River. The preliminary Sediment Quality Criteria (SQC) value showed that Pb and Cd are more harmful and easier pollution than Cu and Zn in the sediments. The industrial wastewaters from the Baotou city have obviously piled pollution effect on the mainstream of the Yellow River. In addition, the SQC calculated according to depth showed that it isn't appropriate that SQC values in a certain area or in a certain river section are represented for SQC values that are gotten from the mixed sediments of different depth sediments or the surface sediments.

**Key words:** heavy metals; pollution character; water-sediment system; Baotou section of the Yellow River

已有的研究表明,进入水系的重金属污染物主要在水体沉积物(包括悬浮物和底泥)中富集,并通过水-沉积物的交换反应在液相与固相间迁移<sup>[1]</sup>。在水-沉积物系统中,重金属的赋存形态更大程度上决定了重金属的环境行为和生物效应,重金属的潜在危害程度则取决于水-沉积物系统中生物有效态重金属含量,并沉积物的生物毒性与其孔隙水中的有毒金属活性成正比。

为了客观评价黄河包头段水体重金属的污染特征,本文开展了大量的形态分析实验研究,应用沉积物质量基准(SQC)法,结合上覆水、悬浮物、沉积物及孔隙水中重金属的分布特征,评

收稿日期:2002-02-06;修订日期:2002-04-05

基金项目:内蒙古自然科学基金(990303-1)、内蒙古教育厅重点项目基金(ZD9901)、内蒙古“321人才工程”基金(内人(99)51)、教育部高等院校骨干教师项目基金和内蒙古“111人才工程”基金资助。

作者简介:何江(1958—),男,教授,博士生导师, E-mail: ndjhe@imu.edu.cn

价了黄河包头段水体沉积物重金属的潜在危害程度以及包头市工业废水对黄河包头段干流水体重金属污染及其迭加的贡献. 本项研究为黄河包头段水体沉积物重金属污染迭加的治理、控制和预防, 以及黄河全流域水环境质量的综合评价等提供科学依据.

## 1 样品采集与分析方法

### 1.1 样品采集

于 2000 年 9 月底对黄河包头段干流(色气、昆都仑河入黄河口、四道沙河入黄河口、画匠营子、磴口断面)及两条主要支流(昆都仑河、四道沙河)下游入黄河口前的河段进行了系统的样品采集(图 1). 鉴于另外两条支流(西河和东河)主要排放生活污水, 年排放量甚小且为干枯河流, 本次研究未进行样品采集. 采样站位多布设于水流较缓, 沉积较好的地带. 在同一站位同时采集上覆水样与沉积物柱状样. 上覆水样现场过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜后获得过滤水样和悬浮物样,

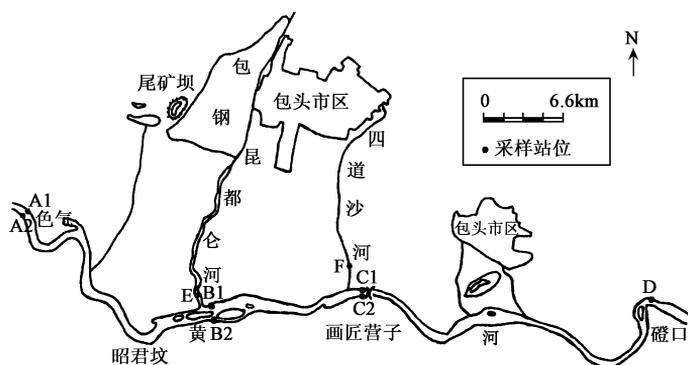


图 1 采样站位示意图

Fig. 1 Sketch of sampling location in the Yellow River

过滤水样根据所测元素的不同而分别固定. 沉积物柱状样用无扰动采样器采集, 沉积物柱与上覆水柱界面清晰, 现场用胶管将上层水相吸弃后, 以 2 cm 为间隔分层取沉积物样于 50 mL 聚乙烯螺口离心管中, 冷冻保存. 沉积物样在室温下自然解冻, 离心并过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜后获得孔隙水, 用优级纯  $\text{HNO}_3$  酸化, 待测.

### 1.2 实验及分析方法

形态分析采用分级连续提取

## 2 水-沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的分布特征

### 2.1 水-沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量及其分布特征

黄河包头段干流沉积物孔隙水中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量多较上覆水中含量(图 2, a, b)为高, 这种趋势在河流下游地段表现更为明显. 总体而言, 上覆水中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量沿程略有升高之势, 但变化不大, 表明重金属元素在研究区段上覆水中分布的均匀性; 表层孔隙水中 Cu、Pb 含量沿程呈较明显增加之势, Zn、Cd 沿程变化相对复杂. 黄河包头段干流悬浮物中各重金属总量明显高于表层沉积物中的总量(图 2, c). 悬浮物和表层沉积物中重金属总量的沿程变化趋势基本相同(Zn 除外), 表现为由上游而下游重金属的含量逐渐升高, 并在 B、C 站位达到极值. 这种变化趋势说明, 包头市工业废水向黄河的大量超标排放, 对黄河干流水体具有明显的污染迭加作用, 同时也揭示黄河携带的大量泥沙对重金属元素有较强的吸附作用, 从而使包头市工业废水中的重金属在排入黄河后迅速转移到悬浮物或沉积物中.

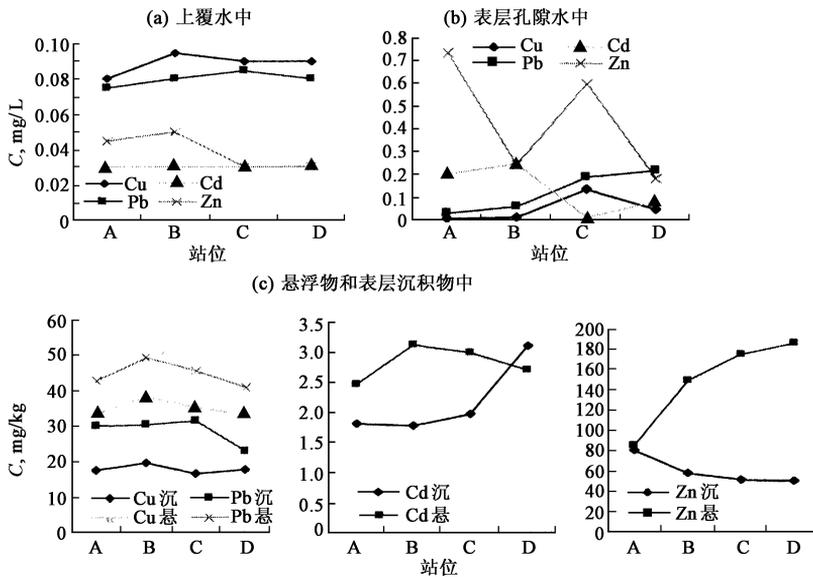


图2 水体中重金属含量的沿程变化

Fig. 2 The concentration variation of heavy metals along the river in the waters

### 2.2 沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的形态分布特征

表生环境下,沉积物中原生相(残渣态)重金属一般不参与水-沉积物系统的再平衡分配,人为污染则主要叠加在沉积物次生相(可给态或生物有效态)中.因此,次生相重金属的含量占总量的百分比大小不仅可以表征污染沉积物中重金属的形态转化趋势,同时也标定了在水-沉积物交换反应过程中重金属活化迁出的难易程度及其二次污染的可能性.

研究表明,黄河包头段干流沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd 的形态分布具有如下规律:(1) Cu、Zn 与 Pb、Cd 相比较,后者较前者有在碳酸盐结合态和可交换态等次生相中富集的趋势. Cu、Zn 各形态含量及其占总量的百分比(图 3)依序为残渣态( ) > 铁锰氧化物结合态( ) > 碳酸盐结合态( ) > 有机物结合态( ) > 可交换态( ), Pb、Cd 各形态含量及其占总量的百分比依序为残渣态( ) > 碳酸盐结合态( ) > 铁锰氧化物结合态( ) > 可交换态( ) > 有机物结合态( ). (2) Pb 在次生相中分布的百分比明显比 Cu、Zn、Cd 偏高;相应地,Cu、Zn、Cd 等在原生相中分布的百分比比较 Pb 高.

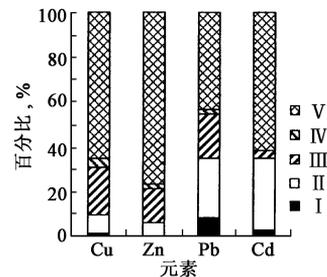


图3 黄河包头段干流沉积物中重金属各形态百分比(%)  
Fig. 3 The speciation percent of heavy metals in sediment (为 59 个样本的平均值)

由上可知,Pb 在次生相中明显富集,并在碳酸盐结合态和可交换态等次生相中均占有相当比例.此外,尽管 Cd 在次生相中富集的趋势不及 Pb 明显,但也在碳酸盐结合态及可交换态等次生相中相对富集.因此,黄河包头段干流沉积物中,Pb、Cd 较 Cu、Zn 具有更大的潜在生态危害性,更易造成污染.

### 2.3 黄河包头段沉积物重金属质量基准

水体沉积物重金属质量基准(Sediment Quality Criteria, SQC)是为保护水生态系统而对水体沉积物中特定重金属污染物所限定的临界含量.目前国际上已提出 10 余种沉积物质量基准的建立方法,每种方法各有优缺点,其中由美国国家环保局(USEPA)提出的平衡分配法相对简单,易于定量化和模型化而被广泛应用.本文拟采用修正的平衡分配法<sup>[3]</sup>建立黄河包头段沉积物重金属质量基准.即:

$$SQC = K_P WQC + [M]_R + [M]_{AVS} \quad (1)$$

$$K_P = C_S / C_{TW} \quad (2)$$

式中,  $K_P$  为重金属在沉积物-水相之间的分配系数;  $WQC$  为水质基准;  $[M]_R$  为沉积物中重金属的残渣态含量;  $[M]_{AVS}$  为沉积物中与酸可挥发性硫化物(AVS)相结合的重金属;  $C_S$ 、 $C_{TW}$  分别为沉积物及孔隙水中重金属的浓度.

由于黄河沉积物中酸可挥发性硫化物含量很低<sup>[3]</sup>,故本文忽略酸可挥发性硫化物的校正作用,以美国国家环保局(USEPA)制订的淡水水质基准为基础,引用黄河头道拐河段水质硬度的结果及沉积物孔隙水实测值,计算了黄河包头段沉积物重金属的初步质量基准值(表 1).

表 1 黄河包头段沉积物重金属质量基准及元素含量

Table 1 Sediment quality criteria and concentration of heavy metals from Baotou section in the Yellow River mg/kg

站位 层位,	cm	Cu		Pb		Zn		Cd		站位 层位,	cm	Cu		Pb		Zn		Cd	
		SQC	总量	SQC	总量	SQC	总量	SQC	总量			SQC	总量	SQC	总量	SQC	总量	SQC	总量
A1	0-2	20.22	20.54	15.02	23.03	40.4	62.47	0.76	1.64	D1	0-2	12.82	18.4	10.05	34.33	48.89	49.62	2.37	2.80
	2-4	18.41	18.47	15.68	30.01	49.0	44.92	0.76	1.80		2-4	11.19	17.17	11.53	27.25	45.84	44.66	1.51	2.40
	4-6	18.53	18.19	17.33	27.89	42.3	44.13	0.81	1.89		4-6	13.54	16.86	12.17	25.49	42.59	47.89	1.46	2.19
	6-8	16.65	17.76	19.33	31.2	42.96	37.16	0.51	2.14		6-8	10.59	17.38	13.32	28.26	113.63	72.35	1.66	2.20
	8-10	13.42	16.84	14.22	27.18	38.21	52.55	0.76	1.94		8-10	10.18	16.44	12.93	27.28	92.06	42.71	1.67	2.20
	10-12	14.64	17.3	15.75	33.33	36.62	41.38	0.95	1.79		10-12	10.41	18.89	12.75	29.63	103.14	52.97	1.91	2.50
	12-14	13.77	16.84	14.6	35.15	41.03	42.09	1.10	1.89		12-14	10.7	17.36	12.42	27.89	95.48	41.16	2.06	2.49
	14-16	17.62	16.15	12.78	21.98	24.55	35.63	1.05	1.69		14-16	10.73	16.33	13.22	29.86	89.52	41.69	2.01	2.60
	16-18	16.98	16.45	14.93	32.48	35.76	37.88	0.96	1.74		16-18	9.24	14.86	11.65	24.69	92.02	52.72	2.31	2.50
	18-20	11.22	15.51	11.97	24.58	68.27	86.66	1.05	2.14		18-20	12.44	18.01	15.31	29.08	165.46	132.98	2.56	2.85
	20-22	12.91	18.5	12.48	22.93	92.79	136.2	1.05	1.89		F	0-2	29.08	41.38	745.28	707.02	92.32	219.85	1.69
22-24	15.08	18.99	14.33	26.02	43.93	46.11	1.30	2.29	2-4	40.43		56.4	769.97	968.06	209.92	316.92	2.11	3.49	
E	0-2	33.41	34.73	31.58	68.52	363.5	412.0	1.56	1.89	4-6		37.15	54.79	540.1	798.87	213.41	295.92	2.21	3.10
	2-4	32.47	35.8	29.21	45.33	120.6	166.4	1.49	1.85	6-8		39.45	57.07	627.13	673.34	301.03	346.28	2.11	3.65
	4-6	31.64	33.81	27	37.89	341.5	259.5	1.85	2.09	8-10		40.83	67.69	930.17	976.15	256.89	412.08	2.21	4.39
	6-8	31.6	34.31	24.12	36.65	101.9	155.8	1.80	2.14	10-12		31.76	48.52	738.37	807.38	153.1	279.0	2.22	3.69
	8-10	33.29	35.36	25.13	38.75	98.3	125.2	2.16	2.19	12-14		38.62	57.87	768.69	745.16	305.25	323.6	2.42	4.20
	10-12	33.02	34.26	25.08	38.5	131.4	121.2	2.11	2.24	14-16		39.24	56.03	721.72	685.86	342.29	356.54	2.55	4.39
	12-14	31.63	33.45	25.33	37.94	259.5	295.2	2.36	2.15	16-18		40.58	61.58	195.6	291.71	367.57	471.92	1.48	3.44
	14-16	30.91	34.42	26.64	42.06	101.8	168.9	2.16	2.44	18-20		24.61	39.95	63.97	171.71	172.06	287.91	1.02	2.64
	16-18	33.47	34.79	24.38	39.98	111.4	155.3	2.36	2.50	20-22		13.7	21.05	103.15	134.26	56.56	92.47	0.73	2.41
	18-20	35.4	33.31	28.71	40.64	318.7	256.9	1.66	2.09										

与黄河其它河段相比(表 2,采用上覆水中重金属的含量计算  $K_P$  值),黄河包头段干流沉积物重金属质量基准值(表 1,采用孔隙水中重金属的含量计算  $K_P$  值)均偏低.本研究表明,黄河包头段上覆水较孔隙水中重金属的含量为低,而采用上覆水或孔隙水中重金属的含量将直接影响  $K_P$  值,这可能是黄河包头段沉积物质量基准值偏低的原因之一,同时也揭示上覆水或

孔隙水中重金属的含量是影响沉积物重金属质量基准的敏感因素。

分层位(按深度)计算的 SQC 值(表 1)结果表明,黄河包头段干流沉积物 Cu 的质量基准值随深度的增加而递减,并以表层沉积物(0~2 cm)Cu 的质量基准值为高;Pb 的质量基准值随深度的变化不明显;而 Zn 和 Cd 的质量基准值随深度的增加均不同程度增加。这种变化揭示,用表层沉积物或不同层位(深度)的混合沉积物所得的沉积物重金属质量基准代表某一区域或河段沉积物重金属质量基准是有一定风险的。

研究表明,不同层位(包括不同站位)沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量(实测值)均不同程度地超过相应层位(站位)的 SQC 值。Cu 和 Zn 的含量与 SQC 的差值较小,Pb 和 Cd 的含量与 SQC 的差值均较大,表明黄河包头段干流沉积物中 Cu 和 Zn 基本无污染,Pb 和 Cd 的污染较为严重。事实上,由于沉积物中 Pb 和 Cd 的较严重污染,黄河包头段上覆

表 2 黄河不同河段的水质硬度(CaCO<sub>3</sub>,mg/L)及沉积物重金属质量基准值(mg/kg)

Table 2 SQC(mg/kg) and water quality rigidity(CaCO<sub>3</sub>,mg/L) from different sections of the Yellow River

黄河河段	Zn	Pb	Cd	Cu	水质硬度
头道拐		29.19		46.38	145
府谷		26.75		37.95	134
龙门		34.5		36.86	135
潼关		22.55		35.54	135
三门峡		24.16		45.41	137
郑州	1683.82	20.55	3.22	263.83	132
花园口		25.81		29.9	136

水中 Pb 和 Cd 的含量均不同程度超标。按地面水环境质量(GH/ZB1-1999) Ⅲ类水标准,上覆水中 Cd 超标 4—6 倍,Pb 超标 1.4—2 倍。孔隙水与表层沉积物进行较为充分的交换反应使孔隙水中重金属的含量高于上覆水,进而向上覆水中迁移扩散,可能是导致 Cd、Pb 等重金属元素在上覆水中超标的原因之一。此外,研究还表明,E 站位和 F 站位 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量、SQC 值以及含量与 SQC 的差值均较大,这一方面说明元素含量(背景值)对 SQC 有较大影响,一方面说明昆都仑河和四道沙河重金属污染相当严重,同时也说明,包头市工业废水向黄河的大量排放,将导致黄河沉积物 Cu、Pb、Zn、Cd 的污染。

### 3 结论

1. 黄河包头段干流悬浮物与表层沉积物中重金属含量有按顺流方向升高的趋势,并在排污口处达到极值。揭示了包头市工业废水对黄河干流水体重金属污染的明显迭加作用。

2. 形态分析研究表明,Pb 在次生相,尤其在碳酸盐结合态和可交换态中富集;Cd 在次生相中富集的倾向尽管不及 Pb 明显,但也在碳酸盐结合态和可交换态中相对富集。黄河包头段干流沉积物中,Pb、Cd 较 Cu、Zn 具有更大的潜在危害性,更易造成污染。

3. 用相平衡分配法建立的初步 SQC 值表明,黄河包头段沉积物中 Pb 和 Cd 的污染较为严重;分层位(按深度)计算的 SQC 值结果则揭示,用表层沉积物或不同层位(深度)的混合沉积物所得沉积物重金属质量基准代表某一区域或河段沉积物重金属质量基准有一定的风险性。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 黄廷林. 沉积物中重金属释放动力学及试验研究[J]. 环境科学学报,1995,15(4):440—446
- [ 2 ] Tessier A *et al.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry,1979,51(7):844—851
- [ 3 ] 王立新. 对我国某些水体沉积物重金属质量基准的初步研究[D]. 硕士学位论文,北京大学,2001