

# 伊通河(长春市区段)沉积物重金属元素化学形态分布特征

董德明, 李海龙, 李 鱼, 房春生, 李晓红, 许崇彦

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130023)

**摘 要:** 对伊通河(长春市区段)沉积物中重金属元素的含量和形态的分布特征进行了研究。结果表明, 重金属元素的总量呈现出沿河变化的趋势, 且各重金属元素沿河变化程度有很大区别; 沉积物中铁主要以残渣态存在, Mn、Pb、Cu、Zn 元素残渣态含量很低, 而有效态含量却很大(70%), 即伊通河沉积物中存在着潜在的重金属污染。沉积物中重金属在各形态的叠加也有所区别, Pb 和 Cu 主要叠加在有机物态和残渣态中, 而 Zn 则主要叠加在铁锰氧化物态中。

**关键词:** 重金属; 城市河流; 表层沉积物; 形态

**中图分类号:** X522

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-3409(2001)04-0095-02

## Distribution of Heavy Metals in the Sediments From the Yitong River: Changchun Section

DONG De-ming, LI Hai-long, LI Yu, FANG Chun-sheng, LI Xiao-hong, XU Chong-yan

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract:** Distribution of heavy metals in the sediments from the Yitong River (Changchun section) was studied. It is indicated that amounts of heavy metals varied markedly along the river selected. Iron existed mainly in the form of residue, and most of other metals, including Mn, Pb, Cu, and Zn, existed in the form of available speciations (70%). The resulted information also showed that potential pollution of heavy metals are obvious in the sediments of the river, and Pb and Cu mainly accumulated in organic and residual forms with Zn in Fe and Mn oxides.

**Key words:** heavy metal; city-crossing river; surface sediment; speciation

水体沉积物作为污染物的载体和水系统中潜在的污染源, 越来越为人们所重视<sup>[1~4]</sup>。其中重金属元素的含量和形态的分布特征决定着沉积物对人体、生物和水体的影响程度<sup>[2~5]</sup>。本文选取伊通河长春市区段, 研究沉积物中重金属元素(Pb、Cu、Zn、Fe、Mn)的含量和形态分布特征, 为了解和防治伊通河重金属污染提供基础理论依据。

### 1 实验部分

从伊通河长春市区段上游到下游分别选取了南湖大路桥(1#)、自由大桥(2#)、南关大桥(3#)、东大桥(4#)和东荣大桥(5#)5个采样断面进行表层沉积物的采样。其中, 1#为伊通河长春市上游断面, 2#~4#伊通河长春市区断面, 而5#为伊通河长春市下游断面。在水流平缓或静止的水域, 用塑

料铲采集离岸2m处水下沉积物, 采样深度5cm, 运回实验室。室温下(20℃)自然风干。将风干后的沉积物样品平铺于塑料板上, 用玻璃棒压散后, 剔出大小砾石及动植物残体等杂质, 用研钵研磨样品并通过200目筛, 待用。

采用HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>法对沉积物样品进行消化, 利用WYX-9004型原子吸收分光光度计进行水体沉积物消解样品中重金属总量的测定。

土壤样品中重金属形态研究的方法较多<sup>[6~8]</sup>, 本文采用 Tessier 提出的连续萃取分离法进行重金属形态的分析<sup>[6]</sup>。称取风干后的沉积物样品1.0000g(按干重), 置于50mL的塑料离心管中, 按照下面先后顺序进行连续萃取分离实验:

可交换态: 加入1mol/L MgCl<sub>2</sub> 8mL(pH=7.0)。振荡1

收稿日期: 2003-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(20077011); “高等学校骨干教师资助计划”(教技司[2000]65号)基金资助。

作者简介: 董德明(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境污染与控制化学、环境规划与评价、环境污染形态研究。

h, 离心分离后, 取上清液待测。碳酸盐结合态: 加入  $1 \text{ mol/L}$   $\text{NaOAc}$   $8 \text{ mL}$  (用  $\text{HOAc}$  调至  $\text{pH} = 2.0$ )。持续搅动  $1.5 \text{ h}$  后, 偶尔搅动, 至提取完全, 离心分离后, 取其上清液待测。

铁锰氧化物态: 加入  $0.04 \text{ mol/L}$   $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{HOAc}$  ( $25\% \text{ V/V}$ ) 溶液  $20 \text{ mL}$ 。用  $\text{HOAc}$  调  $\text{pH} = 2.0$ , 偶尔搅动, 反应  $3 \text{ h}$  ( $96 \pm 2$ ) 后, 离心分离, 取其上清液待测。

有机物结合态: 加入  $0.02 \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$   $3 \text{ mL}$ , 再加入  $30\% (\text{V/V}) \text{H}_2\text{O}_2$   $25 \text{ mL}$  (用  $\text{HNO}_3$  调至  $\text{pH} = 2$ ) 偶尔搅动反应  $1 \text{ h}$  ( $83 \pm 3$ ), 冷却后加  $5 \text{ mL}$   $3.2 \text{ mol/L}$   $\text{NH}_4\text{OAc} + \text{HNO}_3$  ( $20\% \text{ V/V}$ )。将样品稀释为  $20 \text{ mL}$ , 持续搅动  $30 \text{ min}$ , 离心后取其上清液待测。

残渣态: 将离心管中的残留物转移至  $50 \text{ mL}$  烧杯中, 用  $\text{HCl}-\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$  消化处理为溶液后待测。

每步分离后, 取上清液, 剩余残留物均加入  $5 \text{ mL}$  洗涤水, 离心分离后, 弃去上清液。然后, 将如此处理过的残留物供下步提取用。离心分离时间均为  $30 \text{ min}$ , 转速为  $3000 \text{ r/min}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 伊通河沉积物重金属元素总量分布特征

根据伊通河沉积物中重金属总量测定的结果, 可以绘制  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$  含量在研究范围内的变化趋势图, 见图 1。

从图中可以看出, 伊通河沉积物中重金属元素都呈现出沿河变化的趋势, 即在进入市区的河水上游断面 (1#) 沉积物中重金属元素的含量比较低, 进入市区后沉积物中重金属元素含量逐渐增加, 但在市区下游呈现出降低的趋势。进入河水中的重金属元素在一定的物理化学条件下, 可以经过絮凝、吸附、沉淀等作用, 进入沉积物中, 使沉积物中重金属的含量也随之增高。

此外, 沉积物中各重金属元素沿河变化程度有很大区别。  $\text{Pb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$  的含量在研究区段都发生明显的变化, 并表现出含量显著增加的趋势, 特别是  $\text{Pb}$  在 2# ~ 4# 断面之间,  $\text{Cu}$  在 2~ 3# 断面之间,  $\text{Zn}$  在 1~ 5# 断面之间增加幅度较大, 说明伊通河沉积物在所研究区段内受到  $\text{Pb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$  的污染, 而  $\text{Fe}$  和  $\text{Mn}$  却没有表现出类似的趋势。

### 2.2 伊通河沉积物重金属形态分布特征

伊通河各断面重金属元素  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$  的形态含量分布见表 1。

不同元素在同一采样断面的形态分布不同, 且同一元素在不同采样断面中的形态分布也不同。  $\text{Fe}$  在各采样断面之间变化不大, 各种形态的含量和总量基本成正比, 并且主要以残渣态存在, 其余形态含量很少;  $\text{Mn}$  在各采样断面之间

变化比较大, 研究区段内, 从河流上游到下游铁锰氧化物态比例逐渐下降, 而残渣态的比例却逐渐上升, 与沉积物的  $\text{pH}$  值从上游到下游逐渐变小有关, 沉积物酸性增强有利于增强  $\text{Mn}$  的氧化物和氢氧化物向其它形式转化。  $\text{Pb}$  在各采样断面之间, 铁锰氧化物态、有机物结合态和残渣态的变化都很明显, 尤其是在受污染比较严重的 3# 断面这三种形态的  $\text{Pb}$  含量达到最大值, 说明进入水体中的  $\text{Pb}$  主要叠加在这三种形态上;  $\text{Cu}$  在各采样断面之间变化也比较明显, 有机物结合态含量变化显著。在水体污染比较严重的 3# 断面, 有机物结合态含量高达  $50.01\%$ , 说明进入水体的  $\text{Cu}$  主要以有机物结合态叠加在沉积物中;  $\text{Zn}$  在各采样断面变化也比较明显, 在 3# 采样断面, 铁锰氧化物态的比例比较大, 说明进入水体的  $\text{Zn}$  主要以铁锰氧化物态叠加在水体沉积物中。

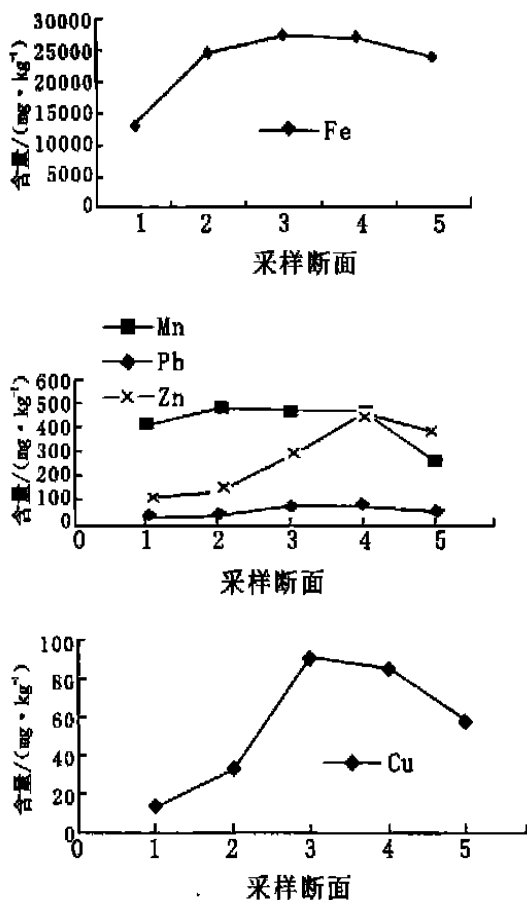


图 1 各断面重金属元素总量沿河变化趋势

### 2.3 伊通河沉积物中重金属元素在各形态中的聚集能力

可交换态: 各重金属元素可交换态比例一般在  $5\%$  以下, 重金属元素在可交换态中的聚集能力顺序为:  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Fe}$ 。

碳酸盐结合态: 各重金属元素碳酸盐态比例相差较大,

(下转第 136 页)

(2) 对于无灌溉条件的地区, 大田作物可全面使用旱地龙拌(浸)种、蘸(浸)根和喷施方法相结合, 冬小麦的喷施时间选在起身期、孕穗期、灌浆期; 玉米选在蹲苗期、大喇叭口期等作物关键生育期。在旱情来临之前要开始喷施, 干旱过程中要连续喷施旱地龙(每隔 10~15 d 喷一次)。旱作农业区冬小麦采用旱地龙拌(浸)种可增产 10% 以上; 采用小麦关键生育期喷施可增产 12~22%; 冬小麦采用旱地龙拌(浸)种加生育期喷施可增产高达 43.8%。

(3) 蔬菜、果树在苗期种植和移栽过程中, 可全面使用旱地龙拌(浸)种、蘸(浸)根; 在生长发育的苗期、果期、浆果期、花前期、果实膨大期进行喷施。可大幅度提高产量和品质, 促使蔬菜和果品早熟, 可提前上市, 并延长生育期。西红柿喷施旱地龙可提前 10 d 上市, 延长生育期 21 d 以上, 增产 11.1%; 黄瓜喷施旱地龙可提前 11 d 上市, 延长生育期 24 d 以上, 增产 30%; 果树喷施旱地龙使果树当年形成的花芽数增加 50% 左右, 增产 23.3%。

(上接第 96 页)

表 1 伊通河沉积物中重金属各形态相对含量 %

		可交换态	碳酸盐态	铁锰氧化物态	有机态	残渣态
Fe	1	0.10	0.05	11.74	5.07	83.04
	2	0.03	0.04	4.62	2.55	92.76
	3	0.05	0.05	10.25	4.65	85.00
	4	0.13	0.07	9.06	7.25	83.49
	5	0.02	0.02	11.45	5.53	82.98
	平均值	0.07	0.05	9.42	5.01	85.45
Mn	1	4.23	5.52	33.95	19.90	36.40
	2	9.26	2.49	48.97	19.59	19.69
	3	3.81	5.57	43.22	30.56	16.84
	4	5.33	5.55	42.31	28.60	18.21
	5	4.00	4.99	39.67	32.02	19.32
	平均值	5.33	4.82	41.62	26.13	22.09
Pb	1	4.64	6.09	29.59	30.67	29.01
	2	16.18	7.65	21.59	27.05	27.53
	3	16.42	13.45	24.96	25.46	19.71
	4	6.17	18.15	26.08	32.86	16.74
	5	4.14	13.24	18.75	31.19	32.68
	平均值	9.51	11.72	24.19	29.45	25.13
Cu	1	3.75	3.21	1.53	51.18	40.33
	2	2.12	10.14	2.61	7.04	78.09
	3	6.47	5.33	3.18	17.26	67.76
	4	6.43	5.60	3.57	29.81	54.59
	5	3.03	3.44	15.06	38.45	40.02
	平均值	4.36	5.54	5.19	28.75	56.16
Zn	1	4.72	7.77	39.72	10.81	36.98
	2	10.51	1.51	5.99	6.85	75.14
	3	3.75	7.76	21.76	11.07	55.66
	4	15.73	8.94	37.70	18.81	18.82
	5	4.50	10.96	44.56	19.99	19.99
	平均值	7.84	7.39	29.95	13.51	41.32

最大为 Mn(15.40%), 最低为 Fe(0.01%)。重金属元素在碳

#### 参考文献:

- [1] 李任伟. 沉积物污染和环境沉积学[J]. 地球科学进展, 1998, 13(4): 398-402
- [2] 程晓东, 郭明新. 河流底泥重金属不同形态的生物有效性[J]. 农业环境保护, 2001, 20(1): 19-22
- [3] 朱广伟, 陈英旭, 周根娣, 等. 运河(杭州段)沉积物中重金属分布特征及变化[J]. 中国环境科学, 2001, 21(1): 65-69
- [4] 石浚哲, 刘光玉. 太湖沉积物重金属污染及生态风险评价[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(3): 24-26
- [5] 王连生. 环境健康化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 311-343
- [6] Tessier, A., P G Campbell, M Bisson. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal. Chem., 1979, 51(7): 844-851
- [7] 董德明, 杨彬, 刘淼. 化学连续浸提法对土壤中 Zn 和 Mn 化学形态的研究[J]. 吉林大学自然科学学报, 1998, (1): 62-66
- [8] Maiz I, Esnaola, V, Millán, E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure [J]. The Science of the Total Environment, 1997, 206: 107-115
- [9] 杨宏伟, 王明仕, 徐爱菊, 等. 黄河(清水河段)沉积物中锰、钴、镍的化学形态研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(5): 20-22

酸盐结合态中的聚集能力为: Mn> Pb> Zn Cu> Fe。

铁锰氧化物态: 各重金属元素铁锰氧化物态的比例相差很大。Mn 最大为 45.76%, 铁最小为 9.08%。Mn 以铁锰氧化物结合态高比例存在, 符合多数河流中锰的存在情况。锰的这种分布既可以满足生物可利用态, 也有利于河道中痕量有毒元素的净化<sup>[9]</sup>。重金属元素在铁锰氧化物态中的聚集能力顺序为: Mn> Zn> Pb Cu> Fe。

有机物结合态: 各重金属元素有机物结合态比例相差很大。最高为 Cu(41.75%), 最低为 Fe(9.02%)。重金属元素在有机物态中聚集能力顺序为: Cu Pb> Zn> Fe Mn。

残渣态: 分为两种情况, Fe 的残渣态含量很高, 达到 81.78%, 而其它重金属元素的残渣态含量都很低。重金属元素在残渣态聚集能力顺序为: Fe> Zn Pb Mn Cu。

综上所述, 伊通河沉积物中铁主要以残渣态存在, Mn、Pb、Cu、Zn 元素残渣态含量很低, 而有效态含量却很大, 一般在 70% 左右。由于有效态的重金属元素很容易被生物所利用, 所以, 伊通河沉积物中存在着潜在的重金属污染。由于各重金属元素性质的不同, 伊通河沉积物中重金属在各形态的叠加也有所区别, Pb 和 Cu 主要叠加在有机态和残渣态中, 主要由于它们能与沉积物中有机质结合形成络合物, 同时, 在水底缺氧条件下, 有机物分解产生的  $S^{2-}$  能与 Pb 和 Cu 离子形成溶解度很小的硫化矿物。Zn 主要叠加在铁锰氧化物态中, 可能是其能与铁锰氧化物和氢氧化物发生吸附和共沉淀作用, 一同进入到沉积物中。