

# 渭河(咸阳段)表层沉积物中重金属形态分布特征

翟雨翔, 卢新卫, 黄静, 翟萌, 康丹

(陕西师范大学 旅游与环境学院, 陕西 西安, 710062)

**摘要:** 采用欧共体修正 BCR 四步连续提取法对渭河(咸阳段)的表层沉积物的重金属(Pb, Cr, Cu, Ni, Mn 和 Zn)形态进行了研究。结果表明, Cr, Ni 和 Zn 主要以残渣态的形式存在, 分别为 97.91%, 66.36% 和 73.68%, 表现出很高的稳定性。而 Pb 和 Mn 仅在乙酸提取态含量分别达 27.66% 和 38.49% 时表现出一定的生物有效性和潜在危害性。“非稳定态”重金属的空间分布特征是沔河渭河交汇处上游位含量最高, 其次为渭河 3 号桥下, 沔河渭河交汇处下游含量最低。

**关键词:** 渭河; 沉积物; 重金属; BCR; 形态; 咸阳段

文献标识码: A

文章编号: 1000—288X(2009)03—0145—04

中图分类号: S155<sup>+</sup>5

## Distribution of Heavy Metal Speciation in Surface Sediment of Weihe River at Xianyang Section

ZHAI Yu-xiang, LU Xin-wei, HUANG Jing, ZHAI Meng, KANG Dan

(School of Tourism and Environment Science, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710062, China)

**Abstract:** Distributions of heavy metal (Pb, Cr, Cu, Ni, Mn, and Zn) speciation in surface sediment of the Wei he River (Xianyang Section) were studied by using the modified four-step sequential extraction (BCR method). Results show that Cr, Ni, and Zn mainly occurred as residual fraction, which were 97.91%, 66.36%, and 73.68%, respectively. Pb and Mn indicated some bioavailability and potential ecological risks because the extraction of acid was 27.66% and 38.49% for Pb and Mn. The total “labile” fractionation extracted for heavy metals was highest in the upper confluence of Fenghe River and Weihe River, then higher in the third bridge of Weihe River, and the lowest in the downstream confluence of Fenghe River and Weihe River.

**Keywords:** Weihe River; sediment; heavy metal; BCR; speciation; Xianyang City

水系沉积物是水环境的基本组成部分,它既能为河流中的生物提供营养物质又是有毒有害物质的储藏库<sup>[1-2]</sup>。沉积物被称为水体重金属的源和汇,赋存于沉积物中的金属元素以不同的结合态存在,环境条件的变化决定了重金属的形态转化及其在固、液两相间的分配<sup>[3-6]</sup>。

研究表明<sup>[7-10]</sup>,沉积物中的重金属在一定条件下会重新释放进入水体而成为潜在的污染源。环境中的重金属在生物体内的富集能力与重金属在环境中的物理形态及化学形态有关<sup>[11]</sup>。测定重金属的化学形态对研究重金属污染物在环境中的迁移、转化及归宿极为重要<sup>[12]</sup>。雷凯等人<sup>[13-14]</sup>对渭河西安段沉积物中重金属的含量、分布及生态风险等地球化学特征进行过初步研究,而其它河段研究资料较少。本文采用欧共体修正 BCR 四步连续提取法,用 TAS-990 型原

子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)对渭河(咸阳段)的表层重金属的形态进行测定,并分析了各重金属形态的分布特征,为合理开发利用渭河资源,制定污染防治措施以及流域治理规划等提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

咸阳市位于陕西省关中平原中部地区,东经 107°39'—109°11',北纬 34°9'—35°34'之间。属暖温带大陆性季风气候,四季冷热干湿分明。年平均降水量 537~650 mm,全境地势由渭河平原向北,呈阶梯状抬升。渭河发源于甘肃渭源县的鸟鼠山,流经咸阳境内 5 个县市区从渭城区张旗寨村出境,境内全长 85.92 km。水流缓慢,自西向东流经咸阳市区南,是

咸阳地区重要的农业灌溉水源,渭河咸阳市区段主要大支流有涝河和沔河。近年来,随着咸阳经济的快速发展,大量的工业废水、生活污水、废弃物排入渭河河道,对渭河造成了严重影响,由此带来的环境问题日渐突出。

## 1.2 样品采集与处理

渭河咸阳段沉积物采集共设 5 个采样点。涝河、沔河两条支流入渭的上、下游各设 1 个采样点,市区渭河 3 号桥附近设 1 个。每个采样点设 4~5 个次级采样点,使用自制无扰动采样器于每个次级采样点采集 0—5 cm 表层沉积物样品,混合形成一个代表采样点沉积物的混合样,重量不少于 2 kg 样品;各断面所采集的混合样不少 2 000 g。采样过程中所有接触样品的工具其材料均为聚乙烯、木质、竹质等非金属材料,避免人为干扰或污染。

将所采集的样品现场密封带回实验室,于阴凉处室温风干 2~3 周。风干样品先粗磨过 20 目(0.9 mm)的尼龙筛,剔除石块等杂物,然后取 100 g 左右使用磨样仪细磨过 200 目(0.074 mm)的尼龙筛,处理好的样品密封于聚乙烯样品袋中待测。

## 1.3 实验分析及步骤

重金属形态分析采用 Rauret 等人<sup>[15]</sup>在欧共体 BCR 三步法的基础上提出的四步连续提取法。该方法将元素形态分为 4 种:乙酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态。实验过程与方法步骤如下:

(1) 乙酸可提取态。取 0.8 g 样品于 50 ml 聚乙烯离心管中,加 0.11 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,室温振荡,离心分离。上清液于电热板上蒸至近干,用 1.0 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶解,定容至 25 ml 容量瓶待测。

(2) 可还原态。向步骤 1 的残余物中加 0.5 mol/L 的  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (调节  $\text{pH} = 1.5$ ),室温振荡,离心分离,上清液于 100 ml 烧杯中蒸至近干,加 5 ml 的 1.0 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  溶解,定容至 25 ml 容量瓶待测。

(3) 可氧化态。向步骤 2 的残余物加 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (调节  $\text{pH} = 2$ ),室温下放置 1 h,然后在  $(85 \pm 2)$  水浴条件下蒸至近干。待冷却后,加 1.0 mol/L 的  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (调节  $\text{pH} = 2$ ) 室温振荡,离心,上清液定容,待测。

(4) 残余态。用  $\text{HF} - \text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  消解步骤 3 的残余。最后定容至 25 ml,待测。

所用化学试剂,  $\text{HNO}_3$  为优级纯,其它化学试剂为分析纯。元素标样(Pb, Cr, Cu, Ni, Mn 和 Zn)购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。提取液中的重金属用 TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普

析通用仪器有限责任公司)测定。实验所用各类器皿在用前均用 10% 以上的稀盐酸浸泡 24 h,然后用自来水冲洗干净,用蒸馏水冲洗 3 遍再用超纯水(3 次去离子水)冲洗 3 遍。

## 2 结果与讨论

### 3.1 表层沉积物中重金属的赋存形态

BCR 连续提取法,前三种形态可与“非稳定态”相对应,残余态为“稳定态”<sup>[16]</sup>。渭河咸阳段表层沉积物中重金属赋存形态分析结果如表 1 所示。

不同重金属,其各种形态的含量有一定的差异。Pb 元素和 Mn 元素在乙酸提取态中平均含量较高,分别达到 27.66% 和 38.49%,很容易释放产生污染。Cu 元素和 Ni 元素在可还原态和可氧化态中有较高的含量,分别达到 26.36% 和 13.09%。“非稳定态”是生物直接有效或潜在有效的重金属,其含量高低不仅可以表征重金属的潜在污染特征,同时也表明了水—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<sup>[17]</sup>。

沉积物中 Mn 元素的“非稳定态”大于“稳定态”,说明渭河咸阳段沉积物中 Mn 元素易发生迁移转化,易从沉积物中释放出来,对水体质量影响较大。Cu 和 Pb 的“非稳定态”分别达到 41.76% 和 45.61%,说明沉积物中的这两种元素也容易释放出来进入水体,环境影响较大。Ni, Zn 的“非稳定态”(分别为 33.64% 和 26.32%)大于“稳定态”(分别为 66.64% 和 73.68%),说明渭河咸阳段沉积物中的这两种元素迁移转化能力相对较小。

沉积物中 Cr 残余态高达 97.91%,极为稳定,发生迁移转化能力极小。这与雷凯等人对渭河西安段、宝鸡段这 6 种重金属形态进行研究所得出的结果基本一致:Pb, Cr, Cu, Ni, Zn 主要在“稳定态”中存在,只有 Mn 在“非稳定态”中存在较高。

### 3.2 表层沉积物中重金属各形态分布特征

对于乙酸可提取态, Pb 元素在涝河渭河交汇处上游(样点 1)含量最大 Zn 元素在沔河渭河交汇处上游(样点 4)含量最大 Cu, Ni 和 Mn 元素在渭河 3 号桥下(样点 3)含量最大。对于可还原态, Ni 和 Mn 元素在涝河渭河交汇处下游(样点 2)含量最大。Cu 在渭河 3 号桥下(样点 3)含量最大。Pb 和 Zn 元素在沔河渭河交汇处上游(样点 4)含量最大。对于可氧化态, Zn 元素在涝河渭河交汇处上游(样点 1)含量最大, Ni 元素和 Mn 元素在涝河渭河交汇处下游(样点 2)含量最大。Cu, Pb 和 Cr 元素在沔河渭河交汇处上游(样点 4)含量最大。对于可残渣态, Pb 和 Mn

元素在涝河渭河交汇处上游(样点 1)含量最大。Ni, Cr 和 Zn 元素在涝河渭河交汇处下游(样点 2)含量最大。Cu 元素在沔河渭河交汇处上游(样点 4)含量最大(图 1)。

表 1 表层沉积物中重金属赋存形态的分布

项 目	乙酸提取态		可还原态		可氧化态		残余态		
	含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	比率/%	含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	比率/%	含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	比率/%	含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	比率/%	
Pb	最小值	13.250	25.27	4.438	9.34	—	—	24.250	46.30
	最大值	15.813	29.22	12.031	20.97	4.281	8.12	33.750	61.57
	平均	14.719	27.66	6.900	12.81	2.744	5.14	28.969	54.39
Cr	最小值	—	—	—	—	0.594	1.44	36.625	90.99
	最大值	—	—	—	—	4.625	9.01	48.281	100.00
	平均	—	—	—	—	2.610	2.61	41.825	97.91
Cu	最小值	4.031	5.73	14.938	20.28	2.156	3.75	34.219	46.24
	最大值	12.188	11.60	36.563	34.79	10.406	10.89	58.688	66.23
	平均	6.450	7.93	20.850	26.36	6.125	7.47	45.056	58.24
Ni	最小值	6.406	11.70	2.469	5.44	5.594	11.48	30.938	63.34
	最大值	7.750	14.70	4.531	8.61	7.906	14.38	39.500	68.13
	平均	6.944	13.30	3.813	7.23	6.888	13.09	34.781	66.36
Mn	最小值	122.438	35.40	22.344	7.19	10.563	3.13	150.531	41.16
	最大值	144.031	41.47	72.906	18.52	17.625	4.48	178.469	52.96
	平均	134.394	38.49	42.119	11.71	13.944	3.96	159.669	45.48
Zn	最小值	7.719	5.26	12.063	8.76	6.250	4.56	103.406	65.75
	最大值	21.625	12.78	27.750	16.40	10.000	7.26	111.219	79.64
	平均	13.606	9.09	17.694	11.81	7.956	5.42	108.200	73.68

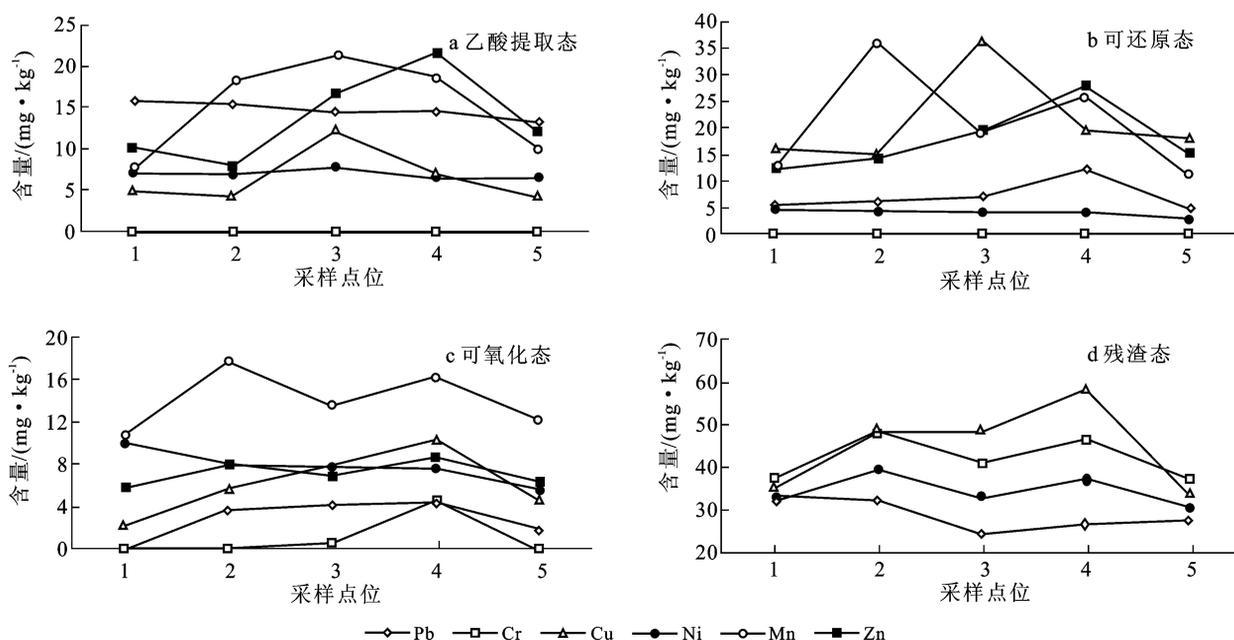


图 1 不同段表层沉积物的重金属形态分布

乙酸可提取态重金属最容易释放产生环境污染,因此,对各点位含量较高的元素应特别注意,尤其是涝河渭河交汇处上游点位的 Pb 元素、渭河 3 号桥下点位的 Cu, Ni 和 Mn 元素以及沔河渭河交汇处上游点位的 Zn 元素,这几种重金属元素毒性较高,其释

放后产生的环境危害较大。可还原态和可氧化态各元素含量在环境条件变化时,会从沉积物中释放出来进入水体,因此应注意在水质条件变化时,涝河渭河交汇处下游的 Mn 元素和沔河渭河交汇处上游点位的 Pb 元素的环境危害。

从图 1 不难看出,渭河咸阳段表层沉积物中大部分重金属(Cu, Pb, Cr, Zn)“非稳定态”的空间分布总体特征表现为:沔渭交汇处上游含量最高,其次为渭河 3 号桥下,沔渭交汇处下游含量最低。

这 3 个点位处于本研究河段下游,离咸阳市区较近,与上游两点位相比,更易受市区生活垃圾、工业废水等污染,所以表层沉积物中重金属迁移转换性较明显,表现出这几种重金属的“非稳定态”含量高。其中沔渭交汇处上游很可能受附近长庆炼化化工和几个煤矿生产企业的污染,所以该点位的“非稳定态”含量呈现最高。

### 3 结论

(1) Cr, Ni 和 Zn 主要以残渣态的形式存在,含量分别为 97.91%, 66.36% 和 73.68%,表现出很高的稳定性。而 Pb 和 Mn 在“非稳定态”的比例比较大,仅乙酸提取态中就分别达 27.66% 和 38.49%,这表明, Pb 和 Mn 具有较大的生态风险。

(2) 渭河(咸阳段)的表层沉积物所研究的重金属中大部分(Cu, Pb, Cr, Zn)“非稳定态”的空间分布特征为沔渭河交汇处上游位含量最高,其次为渭河 3 号桥下,沔渭河交汇处下游含量最低。

**致谢:**本文样品为雷凯和王利军采集,在此表示感谢。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Dexter K S, Ward N I. Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater[J]. Science of the Total Environment, 2004, 334-335: 271-277.
- [2] 白晓慧,杨万东,陈华林,等. 城市内河沉积物对水体污染修复的影响研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 562-565.
- [3] Wang Yawei, Yuan Chungang, Jin Xinglong, et al. Application of chemometrics methods for the estimation of heavy metals contamination in river sediments[J]. Journal of Environmental Sciences, 2005, 1(17): 540-544.
- [4] Donald J O'Connor, John P Connolly. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient[J]. Water Research, 1980, 14(10): 1517-1523.
- [5] 禹雪中,杨志峰,钟德钰,等. 河流泥沙与污染物相互作用[J]. 数学模型水利学报, 2006, 37(1): 10-15.
- [6] 禹雪中,钟德钰,李锦秀,等. 水环境中泥沙作用研究进展及分析[J]. 泥沙研究, 2004(6): 75-81.
- [7] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京:南京大学出版社, 1993.
- [8] 陈静生. 沉积物重金属污染研究中的若干问题[J]. 环境科学丛刊, 1983, 4(8): 1-2.
- [9] 陈静生. 环境地球化学[M]. 北京:海洋出版社, 1992.
- [10] 陈静生. 水环境化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1987.
- [11] 单孝全,王仲文. 形态分析与生物可给性[J]. 分析实验室, 2001, 20(6): 103-108.
- [12] 陈静生,周家义. 中国水环境重金属研究[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1992.
- [13] 雷凯,卢新卫,王利军,等. 渭河(西安段)柱状沉积物重金属环境地球化学研究[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 389-390.
- [14] 雷凯,卢新卫,王利军,等. 渭河西安段表层沉积物重金属分布及潜在生态风险评价[J]. 地质科技情报, 2008, 27(3): 83-87.
- [15] Rauret G, Lopez-Sanchez 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): 57-61.
- [16] 乔永民. 粤东近岸海域沉积物重金属环境地球化学研究[D]. 广州:暨南大学, 2004.
- [17] 何江,王新伟,李朝生,等. 黄河包头段水—沉积物系统中重金属的污染特征[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 53-57.