

松花江沉积物重金属形态赋存特征研究

张凤英^{1,2,3}, 阎百兴¹, 朱立禄^{1,3}

(1.中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012; 2.中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 3.中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:采用 Tessier 连续提取法分析了松花江表层沉积物中 Cu、Pb、Zn、Mn 4 种重金属的赋存形态,并结合次生相富集系数法,探讨了沉积物中重金属的潜在生态风险及来源。结果表明,沉积物中 Cu 以残渣态为主(高于 50%),其次为有机质结合态,从上游至下游,沉积物中 Cu 形态的稳定程度逐渐增加;沿程所有沉积物样品中可交换态 Pb 的含量均高于当地沉积物背景值,存在较高的可迁移性和二次释放风险;在二松大部分江段和松花江干流,Zn 主要以比较稳定的残渣态存在,不存在二次释放污染水体的风险;Mn 的有效态含量均在流域沉积物背景值范围之内。对重金属次生相富集系数的研究表明,沿程沉积物中 Cu、Pb 均有一定程度的富集,主要来源于人为输入;Zn 在二松中下游的哈达湾至松原江段有一定的富集,其余江段人为输入的 Zn 较少;沉积物中的 Mn 主要为自然来源。

关键词:松花江;沉积物;重金属;形态;次生相富集系数

中图分类号 X522: 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)01-0163-05

Speciation of Heavy Metals in Sediment of the Songhua River, Northeast of China

ZHANG Feng-ying^{1,2,3}, YAN Bai-xing¹, ZHU Li-lu^{1,3}

(1.Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, CAS, Changchun 130012, China; 2.Institute of Geography Science and Natural Resource Research, CAS, Beijing 100101, China; 3.Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The chemical partitioning of Cu, Pb, Zn and Mn in the surface sediments of Songhua River were determined by the Tessier sequential extraction method. The chemical speciation characteristics, pollution state and potential ecological effects of the heavy metals were discussed combining with the phase enrichment factors analysis. The results showed that Cu mainly existed in residual fraction, accounting for more than 50% of its total content; and the organic fraction ranked the second. The stability of Cu in the downstream sediments was higher than that of the upstream sediment. In all the sediment samples, the content of exchangeable fraction of Pb was higher than its background value, which was easily mobile and could bring ecological risk to the water ecological system again, and should be paid more attention to. Zn in most sediment of the secondary Songhua River and the Songhua River was mainly associated with the residual fraction, and then would not pollute the river heavily. The content of effective Mn was lower than its background value of Mn in Songhua River. The results of phase enrichment factors analysis indicated that Cu and Pb accumulated in the sediment to some degree, while Zn pollution mainly existed from the Second Songhua River to the Main Songhua River in comparison, Zn showed less pollution in the other area of the river. Mn showed no pollution in the surface sediments of the River.

Keywords: Songhua River; sediment; heavy metal; speciation; phase enrichment factors

水体沉积物中重金属的迁移转化、毒性及其潜在环境危害更大程度上取决于其赋存形态^[1-3],同一重金属因其存在形态不同,其生物化学、环境化学行为及

其在环境中的迁移转化规律也不同^[4]。水体沉积物中重金属的主要结合形态为可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机-硫化物结合态、残渣态^[5],前 4 种形态的总和统称为有效态^[1]。在受人为污染的沉积物中,重金属有效态的含量有明显增加,由此可判断重金属的人为污染程度^[1,6]。因此,对沉积物中重金属形态组成的分析,不仅能有效识别重金属的人为污染情况,而且能在一定程度上对重金属的潜在生态

收稿日期:2009-05-31

基金项目:国家重点基础发展计划(973)项目(2004CB418502)

作者简介:张凤英(1982—),女,安徽庐江人,在读博士,主要研究方向为环境与健康。E-mail:bichun886@163.com

通讯作者:阎百兴 E-mail:yanbx@neigae.ac.cn

表 1 松花江沉积物重金属不同形态的含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)						
Table 1 The contents of metal fractions in the Songhua River sediments($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)						
元素	项目	EXC	CA	Fe-Mn	OM	RES
Cu	最小值	0.64	0.65	0.00	1.22	7.55
	最大值	1.62	16.77	6.03	41.50	25.92
	平均值	1.10	2.37	1.62	8.41	14.57
	变异系数	0.25	1.93	1.08	1.39	0.39
Pb	最小值	5.13	0.63	7.35	0.66	16.32
	最大值	26.02	19.29	80.68	27.95	44.60
	平均值	15.33	6.40	20.89	12.38	24.84
	变异系数	0.45	1.05	0.93	0.80	0.30
Zn	最小值	0.00	0.15	4.90	1.83	24.99
	最大值	25.30	58.20	152.85	77.48	70.20
	平均值	4.45	8.57	37.17	12.76	45.27
	变异系数	1.69	1.92	1.19	1.68	0.31
Mn	最小值	12.38	12.80	37.27	14.18	43.84
	最大值	190.34	170.69	1 179.55	143.88	209.85
	平均值	91.44	51.86	346.37	46.32	128.35
	变异系数	0.62	0.85	0.88	0.75	0.49

注: $n=72$ 。

(46.5%)外,其余江段沉积物中 Cu 均以残渣态为主,且其含量比例高于 50%,其次为有机-硫化物结合态,二者的平均含量占总量的 80%以上;所有江段沉积物中可交换态、碳酸盐结合态及铁-锰氧化物结合态 Cu 的含量比例均较低,这与珠江口的研究相似^[13]。沉积物中可交换态 Cu 含量均在 $2.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,自上游至下游,可交换态 Cu 含量总体上呈现逐渐减少的变化趋势,这可能与第二松花江中下游沿岸城市、工业分布相对较集中,废水排放量较多及松花江干流量大、对污染物的稀释和搬运能力较强有关。而且,自上而下,沉积物中 Cu 的有效态含量逐渐减少,残渣态比例逐渐增加,Cu 的生物可利用性随之降低。

沉积物中碳酸盐结合态的 Pb 含量较低,其余 4 种形态 Pb 的比例平均为 16.10%(EXC)、19.37%(Fe-Mn)、28.24%(OM)、34.02%(RES)。总体上,二松中下游(哈达湾-泔水缸)沉积物中各形态 Pb 的含量高于二松上游(白山-红石)及松花江干流。沉积物中可交换态 Pb 的平均含量为 $15.33\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,明显高于流域

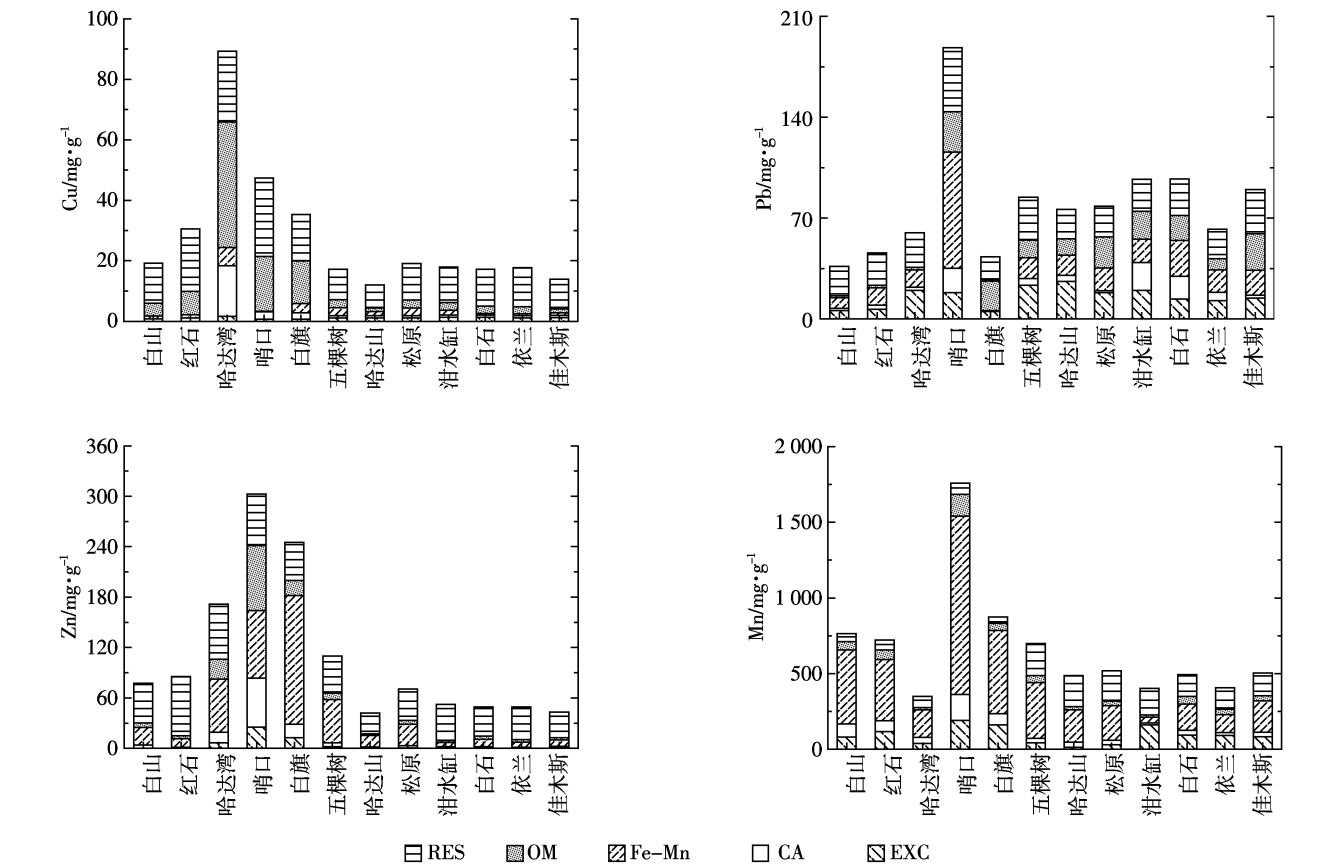


图 2 松花江沉积物中金属元素形态组成

Figure 2 Chemical forms of the heavy metals in the Songhua River sediments

背景值 ($5.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[12], 这可能与沿岸工业布局有关, 该江段接纳了大量来自吉林市的工业废水和城市污水, 水体中污染物浓度较高, 导致 Pb 在沉积物中的累积^[15]; 哈达湾-哨口江段沿岸有石油、化工、造纸、金属冶炼和电镀工厂, 所产生的工业废水大多排入松花江^[15-17]。可交换态重金属吸附在粘土矿物、铁锰氧化物或腐殖质等成分上, 当水环境条件, 如 pH、氧化还原条件、温度等发生改变时, 可从沉积物中释放出来, 具有较高的可迁移性与二次释放潜力^[18]。

Zn 的形态分布规律与 Pb 不同, 除哈达湾-五棵松江段沉积物中 Fe-Mn 氧化物结合态及有机质结合态 Zn 含量的比例较高外, 其余江段沉积物中 Zn 以残渣态为主 (70.43%), 其次为铁锰氧化物结合态 (18.27%), 其余 3 种形态含量均较低。残渣态重金属主要存在于不易氧化分解的原生及次生矿物中, 它们的绝对含量受沉积物的矿物学和风化程度控制, 在环境中是最稳定的一种形态, 难以对水体形成污染^[13], 可见在二松大部分江段及松花江干流江段, 沉积物中的 Zn 比较稳定。

沉积物中 Mn 的铁-锰氧化物态约占总量的 50%, 其次为残渣态, 约为 20%, 其余 3 种形态均在 10% 左右, 松花江沉积物中有效态 Mn 含量均处在流域沉积物背景值^[12]范围内。

2.2 重金属污染状况

样品采集于松花江流域的春汛期, 所取样品反映了松花江丰水季节表层沉积物重金属元素的形态组成及污染状况。白山水库上游工矿企业较少, 重金属人为污染相对较轻, 其表层约 1 cm 厚的泥沙均为新生沉积物, 其重金属含量 (见表 2) 可以作为现时条件下松花江沉积物重金属含量的本底值。

表 2 松花江沉积物重金属元素形态组成本底值 (白山) ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 Chemical forms background value of heavy metals in the referenced samples of Songhua River ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

含量	Cu	Pb	Zn	Mn
有效态	5.99	16.00	30.25	711.57
残渣态	13.30	20.53	47.09	52.37

采用次生相富集系数法计算沉积物中 Cu、Pb、Zn、Mn 的富集系数, 具体公式如下:

$$K_{PEF} = [M_{sec(a)} / M_{prim(a)}] / [M_{sec(b)} / M_{prim(b)}] \quad (1)$$

式中: K_{PEF} 为重金属在次生相中的富集系数; $M_{sec(a)}$ 、 $M_{prim(a)}$ 分别为沉积物样品中次生相、原生相重金属的含量; $M_{sec(b)}$ 、 $M_{prim(b)}$ 分别为未受污染参比点沉积物样

品中次生相、原生相重金属的含量^[6], 本研究各元素的 $M_{sec(b)}$ 、 $M_{prim(b)}$ 采用表 2 中的数值。

K_{PEF} 的大小直接反映沉积物受人为污染的程度^[6]。 $K_{PEF} \leq 1$ 时, 表示沉积物未受污染; 当 $K_{PEF} > 1$ 时, 说明有人为造成的重金属污染。按公式 (1) 计算的松花江沉积物中重金属的次生相富集系数见图 3。可见, 沉积物中重金属的平均次生相富集程度依次为 $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$ 。沿程沉积物中 Mn 的富集系数多小于 1, 表明沉积物中 Mn 主要为流域自然来源, 基本没有受到人为污染的影响。Cu 的次生相富集系数为 2.65 (1.20~9.07), 最高值出现在哈达湾江段, 表明有大量人为来源的 Cu 在沉积物中富集; Pb 的富集系数为 2.89 (1.33~4.27), 最高值出现在泔水缸江段; 松花江沿程沉积物均存在一定程度的 Cu、Pb 富集, 即有人为输入的 Cu、Pb 在沉积物中淀积。Zn 的次生相富集系数为 2.06 (0.33~6.83), 哈达湾-松原江段存在富集现象, 说明 Zn 污染主要分布于二松中下游地区。

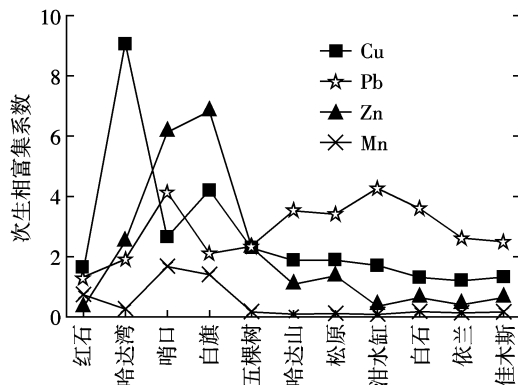


图 3 松花江沉积物中金属次生相富集系数

Figure 3 Phase enrichment factors for heavy metals in the Songhua River sediments

3 结论

(1) 除哈达湾江段外, Cu 在沉积物中以残渣态为主, 其次为有机质结合态; 可交换态含量较低, 且自上游至下游, 沉积物中 Cu 趋于向稳定形态集中。

(2) 沉积物中 Pb 的可交换态含量均高于流域背景值, 在水环境条件发生改变时, 易从沉积物中释放出来, 造成内源污染, 需引起注意。

(3) Zn 在沉积物中主要以残渣态存在, 对水体的潜在影响较小。

(4) 沉积物中重金属的次生相富集程度依次为 $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$; Mn 主要为流域自然来源, 各江段均

有人为输入的Cu、Pb在沉积物中的明显富集现象,个别江段存在一定程度的Zn污染;沉积物中Cu、Pb、Zn的污染程度呈现沿程降低的变化规律。

参考文献:

- [1] Fan W H, Wang W X, Chen J S, et al. Cu, Ni, and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of northern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44: 816-832.
- [2] Akcay H, Oguz A, Karapire. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments [J]. *Water Research*, 2003, 37: 813-822.
- [3] Farkas A, Erratico C, Vigano L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po[J]. *Chemosphere*, 2007, 68: 761-768.
- [4] Kunwar P S, Dinesh M, Vinod K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments — a tributary of the Ganges, India[J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 312: 14-27.
- [5] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [6] 霍文毅, 黄凤茹, 陈静生, 等. 河流沉积物重金属污染评价方法比较研究[J]. *地理科学*, 1997, 17(1): 81-86.
- HUO Wen-yi, HUANG Feng-ru, CHEN Jing-sheng, et al. Comparative study of assessment method for river particulate heavy metal pollution [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 1997, 17(1): 81-86.
- [7] 付善明, 周永章, 赵宇鹄, 等. 广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J]. *环境科学*, 2007, 28(4): 805-812.
- FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang, ZHAO Yu-yan, et al. Study on heavy metals in soils contaminated by acid mine drainage from Dabaoshan Mine, Guangdong[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 805-812.
- [8] 陈俊, 范文宏, 孙如梦, 等. 新河污灌区土壤重金属的形态分布和生物有效性研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(5): 831-837.
- CHEN Jun, FAN Wen-hong, SUN Ru-meng, et al. Bioavailability and species distribution of heavy metals in sewage-irrigated soil from Xinhe [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(5): 831-837.
- [9] 张鑫, 周涛发, 杨西飞, 等. 河流沉积物重金属污染评价方法比较研究[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2005, 28(11): 1419-1423.
- ZHANG Xin, ZHOU Tao-fa, YANG Xi-fei, et al. Study on assessment methods of heavy metal pollution in river sediments [J]. *Journal of Hefei University of Technology(Natural Science)*, 2005, 28(11): 1419-1423.
- [10] 刘永懋, 王稔华, 翟平阳. 中国松花江甲基汞污染防治与标准研究[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- LIU Yong-mao, WANG Ren-hua, ZHAI Ping-yang. Controls and standards on methyl T-Hg pollution of Songhua River in China[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [11] 李宏伟. 松花江水环境多介质汞时空分布特征及生态风险评价[D]. 北京: 中国科学院研究生院硕士学位论文, 2006.
- LI Hong-wei. Spatial and temporal distribution and the ecological risk assessment of Hg in Songhua River[D]. Beijing: Master thesis of Graduate University of CAS, 2006.
- [12] 中国科学院长春地理所, 等. 松花江水系背景值研究[R]. 1985.
- Changchun Institute of Geography. Research on background value of Songhua River[R]. 1985.
- [13] Carman C M, Li X D, Zhang G, et al. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147: 311-323.
- [14] 王新伟, 何江, 李朝生. 黄河包头段沉积物中生物可给态重金属分布研究[J]. *环境科学研究*, 2002, 15(1): 20-23, 30.
- WANG Xin-wei, HE Jiang, LI Chao-sheng. Study on the distribution of bioavailability heavy metals in sediment from Baotou section of the Yellow River[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2002, 15(1): 20-23, 30.
- [15] 苏伟, 刘景双, 李方. 第二松花江干流重金属污染物健康风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(6): 1611-1615.
- SU Wei, LIU Jing-shuang, LI Fang. Assessment on health risk of heavy metals in the Second Songhua River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(6): 1611-1615.
- [16] 吉林省环境保护局. 吉林省环境质量报告书(1996—2000)[R]. 2001.
- Environmental Protection Bureau of Jilin Province. Report of environment quality of Jilin Province(1996—2000)[R]. 2001.
- [17] 松辽流域城镇入河排污口普查课题组. 松花江流域城镇入河排污口普查研究报告[R]. 1994.
- Screening team of pollution discharge in Song-Liao Basin. Research report of pollution discharge in Song-Liao Basin[R]. 1994.
- [18] 范文宏, 张博, 张融, 等. 锦州湾沉积物中重金属形态特征及其潜在生态风险[J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(1): 54-58.
- FAN Wen-hong, ZHANG Bo, ZHANG Rong, et al. Speciation characteristics and potential ecological risk of heavy metals in surface sediments of Jinzhou Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2008, 27(1): 54-58.