

## 京杭大运河(徐州段)底泥重金属形态分布与有机碳的关系研究

李功振 韩宝平, 葛冬梅 孙燕 (中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221008)

**摘要** 采用三步连续提取法, 并用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)和总有机碳测定仪(elementar Germany)对底泥中的重金属(Cu、Cd、Pb、Zn、Cr、Mn、N)总量和形态进行测定, 研究了京杭大运河(徐州段)6个底泥样品中的重金属含量及形态分布和有机碳的关系。结果表明, Cr、Zn、Cu 大部分是以残渣态形式存在, 6点分别为80.0%~93.6%、52.7%~99.5%和62.7%~92.8%。Cd、Mn、Pb 的醋酸可提取态含量很高, N 的可氧化提取态含量高。相关性分析表明有机碳的含量与可氧化提取态的相关性较好。

**关键词** 京杭大运河; 底泥; 重金属形态; 总有机碳

中图分类号 X522 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)13-03944-02

**Studies on the Relations between Morphological Distribution of Heavy Metals and Organic Carbon in Bottom Sediment in Beijing-Hangzhou Grand Canal (Xuzhou Section)**

LI Gong-zhen et al (College of Environment and Surveying and Mapping, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008)

**Abstract** Total content and morphological of heavy metals including Cu, Cd, Pb, Zn, Cr, Mn, N in six bottom sediments of Beijing-Hangzhou Grand Canal (Xuzhou section) were determined by three step continuum extraction method and by ICP-MS and TOC Elementar Germany. The result showed that Cr, Zn and Cu was in form of residual fraction, respectively being 80.0%~93.6%, 52.7%~99.5% and 62.7%~92.8% in 6 sampling spots. Cd, Mn and Pb had high content of vinegar acid extractive fraction. N had high content of oxygenation extractive fraction. Relativity analysis indicated that the contents of total organic carbon had better relation to the oxidizable extraction fraction.

**Key words** Beijing-Hangzhou Grand Canal; Bottom sediment; Morphology of heavy metals; Total organic carbon

京杭大运河徐州段全长210 km, 是南水北调的主要路线。近年来徐州工农业发展迅猛, 大量含重金属的工业废水和面源污染进入水体。进入水体的重金属会在水体沉积物(包括悬浮物和底泥)中富集, 使得沉积物中大部分金属总量浓度都比水体中高出几个数量级<sup>[1]</sup>。底泥重金属污染是环境质量和人类健康面临的最大威胁之一<sup>[2]</sup>。一方面, 底泥中的重金属污染反映了水体受污染的状况, 其含量和形态的分布特征决定底泥对人体、生物和水体的影响程度; 另一方面, 底泥中重金属含量和底层界面水的平衡是动态的, 在环境条件改变时, 束缚在底泥中的重金属可被释放出来造成二次污染<sup>[3-5]</sup>, 影响南水北调的水质。因此, 研究京杭大运河底泥中重金属的含量与形态分布有重要意义。

## 1 材料与方 法

**1.1 样品采集** 试验设6个采样点, 分别为S<sub>1</sub> 关庄渡口、S<sub>2</sub> 后五段、S<sub>3</sub> 刘山闸、S<sub>4</sub> 陈口渡口、S<sub>5</sub> 骆马湖、S<sub>6</sub> 市府东路大桥。2006年6~7月用peterson采泥器采取各采样点底泥中0~5 cm的表层软泥, 立即装入聚乙烯塑料袋中, 运回实验室, 于阴凉处风干。去除植物根系、底栖生物和石块等杂质, 采用四分法取出100 g并用玛瑙研钵磨碎后过100目尼龙筛, 冷藏待用。

**1.2 重金属分级提取方法** 总有机碳(TOC)含量采用TOC测定仪(elementar Germany, 带HI500固体模块)测定。称取约350 ng固体样品, 先加酸彻底去除无机碳, 经过旋转冷冻干燥后, 上机测试。底泥重金属赋存形态的连续提取方法见表1。

## 2 结果与分析

采用上述BCR三步连续提取法并用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测得的S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>、S<sub>4</sub>、S<sub>5</sub>、S<sub>6</sub>各重金属形态含量分布见表2。样品回收率采用公式: 样品回收率=(第一态+第二态+第三态+第四态)/总量×100%, 为验证试验方法的正

确性, 全过程带3个标准样品。试验结果表明回收率为82.9%~112.6%, 证明该三步连续提取法所得结果可靠。

表1 底泥重金属赋存形态的连续提取方法

重金属形态	代码	提取方法
醋酸可提取物	F1	称取1 g样品在50 ml离心分离管中加入0.11 ml/L HAC溶液40 ml, 在室温下过夜振荡提取16 h, 以3 000 r/min离心分离, 取其上清液, 残渣分别用8 ml 0.11 ml/L HAC溶液清洗, 振荡, 离心分离, 取其上清液合并于提取液中, 用去离子水定容至50.0 ml, 作为待测液, 残渣留作下一步分级提取物。
可还原提取物	F2	在F1提取完的残渣中, 加入0.1 ml/L NH <sub>4</sub> OH·HCl 40 ml(用HNO <sub>3</sub> 调pH值至2.0左右, 室温下过夜振荡16 h, 取其上清液, 不溶物洗涤步骤同F1, 取其上清液, 合并于50.0 ml容量瓶, 用去离子水定容, 待测。残渣留作下一步分级提取物。
可氧化提取物	F3	在F2提取完的残渣中小心滴加10 ml 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液摇匀, 室温下放置1 h。在瓶口加一小漏斗后, 于低温水浴下加热1 h, 间歇式摇动, 使H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 作用完全。取走漏斗, 于(85±2)℃恒温加热, 蒸发至剩余溶液为2 ml左右。补加H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 ml, 重复上述蒸发操作, 至剩余溶液2 ml左右。冷却后加入1 ml/L NH <sub>4</sub> AC溶液3 ml(用HNO <sub>3</sub> 调pH值至2.0左右), 摇匀, 振荡0.5 h, 离心分离取其上清液, 残渣再加入4 ml 1 ml/L NH <sub>4</sub> AC溶液(用HNO <sub>3</sub> 调pH值至2.0左右)摇匀振荡0.5 h, 离心分离取其上清液与前述上清液合并, 用去离子水定容至10.0 ml作待测液。
残渣态	F4	将F3的残渣态用王水、氢氟酸、高氯酸消解后测定。

表1.2表明, Cr元素大多以残渣态存在, 6个采样点的含量均为80.0%~93.6%。醋酸可提取态含量为1.0%~2.3%, 并且Cr的总量为420.0~100.8 ng/L。很难通过释放在孔隙水, 进一步影响到上覆水的水质<sup>[6]</sup>。而Cd元素醋酸可提取态在12.2%~66.5%的范围内, 并且Cd的毒性很强, 易受pH值的影响<sup>[7-10]</sup>, 6个采样点的Cd总量也很高。S<sub>5</sub>点达到0.83 ng/L, 是背景值的3倍, 很可能通过释放在孔隙水, 进一步影响上覆水的水质。Cu、Zn元素大部分以残渣态存在, 其残渣态分别为62.7%~92.8%、52.7%~99.5%, 总量和背景值相近。当上覆水体环境变化时, 对水质影响不大, 但Zn的形态变化较明显, S<sub>2</sub>中99.45%为残渣态, 但S<sub>5</sub>点48.2%为非残渣态。该结果与运河(杭州段)的结论相似<sup>[11]</sup>。

Mn、Pb 大部分以醋酸可提取态存在,  $S_6$  达到了 80.7%。并且 Mn、Pb 的可还原提取态含量较高, 当上覆水体具有氧化性时, 极有可能释放出来。N 元素的可氧化提取态比其他元素都高,  $S_5$  达到了 29.8%, 当水体具有氧化性时, N 很有可能从底泥中释放出来进入上覆水。

表2 6 个采样点重金属四态含量  $10^{-3} \text{ mg/L}$

采样点	重金属形态	Mn	N	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr
$S_1$	F1	615 200	4 300	2 388	4 690	21.86	442	1 012
	F2	56 890	2 154	3 691	6 623	7.44	6 002	821.2
	F3	36 620	6 707	1 028	3 644	43.10	1 005	5 586
	F4	444 500	21 270	27 070	51 960	209.99	25 890	93 390
$S_2$	F1	555 000	3 748	1 813	1 954	23.28	462	965
	F2	71 830	2 106	3 528	4 722	6.76	5 389	674
	F3	41 510	7 679	908	4 548	62.36	867	5 299
	F4	154 400	14 620	15 710	2 058 000	220.00	7 077	46 580
$S_3$	F1	596 200	3 308	1 656	11 070	22.4	658	1 015
	F2	16 790	1 804	3 023	14 220	9.02	7 805	813
	F3	25 340	4 012	484	2 882	47.09	981	5 803
	F4	84 320	15 380	15 920	101 500	190.00	3 608	47 920
$S_4$	F1	379 700	2 376	934	3 611	7.07	330	1 238
	F2	130 000	1 187	1 524	5 174	2.85	4 070	638.5
	F3	25 910	4 190	519	2 711	135.84	860	5 684
	F4	4 250 100	36 930	38 420	90 340	211.40	13 690	111 000
$S_5$	F1	563 300	3 563	1 830	5 402	25.44	537	1 003
	F2	178 400	2 212	3 546	48 620	9.17	7 021	846
	F3	41 850	6 745	896	9 048	693.99	920	6 618
	F4	102 600	10 040	10 870	67 810	830.00	1 246	33 880
$S_6$	F1	807 600	5 102	4 405	17 800	306.00	1 062	1 474
	F2	146 300	2 859	5 869	15 140	62.12	10 980	1 211
	F3	47 230	7 328	958	4 473	57.88	1 027	6 836
	F4	178 700	17 260	18 850	41 670	460.00	4 600	59 820

表2 表明, 各采样点总有机碳(TOC) 含量分别为  $S_1$  5 701 ng/L、 $S_2$  4 326 ng/L、 $S_3$  8 456 ng/L、 $S_4$  4 581 ng/L、 $S_5$  8 375 ng/L、 $S_6$  11 400 ng/L。采用 SPSS14.0 软件分析 TOC 的总量与所有样品中的元素各形态间的相关性。结果表明, 除了 Cd ( $r = 0.52$ ,  $P < 0.01$ ) 元素之外, TOC 含量不能决定醋酸可提取态和可还原提取态的含量。TOC 含量与可氧化提取态之间的相关系数分别为 Pb 0.52 ( $P < 0.01$ )、Cd 0.51 ( $P < 0.01$ )、

Cu 0.62 ( $P < 0.01$ )。

### 3 结论

(1) 三步连续提取法(BCR) 应用在京杭运河(徐州段) 底泥的形态测试中是可行的。

(2) Cr、Zn、Cu 在京杭运河(徐州段) 底泥中主要以残渣态存在, 当上覆水体环境改变时, 对上覆水的水质影响不大。

(3) Cd 的醋酸可提取态含量很高, 市府东路大桥采样点达到了 66.5%, 具有较大的风险。

(4) 京杭运河(徐州段) 骆马湖采样点断面污染最严重, 应减少含有重金属的废水排放量。

(5) 相关性分析表明, TOC 含量与可氧化提取态间的相关性很好。

### 参考文献

- [1] 曲久辉. 我国水体复合污染与控制[J]. 科学对社会的影响, 2000(1): 36-40.
- [2] 汤鸿霄. 试论重金属的水环境容量[J]. 中国环境科学, 1985, 5(5): 38-43.
- [3] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [4] 金相灿. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [5] 文湘华. 水体沉积物重金属质量基准研究[J]. 环境化学, 1993, 12(5): 334-341.
- [6] MARTIN R, SANCHEZ D M, GUIJERREZ A M. Sequential extraction of U, Th, Ce, La and some heavy metals in sediments from Gijón river[J]. Spain Talanta, 1998, 46: 1115-1121.
- [7] NGIAML S, LIMP E. Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes[J]. Science of the Total Environment, 2001, 275: 53-61.
- [8] LIANG Y, WONG M H. Spatial and temporal organic and heavy metal pollution at Mai Po Marshes Nature Reserve[J]. Hong Kong Chemosphere, 2003, 52: 1647-1658.
- [9] SERIFET, SENOL K, LAJIF E. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 413: 33-40.
- [10] BAKAN G, BALKAS T. Enrichment of metals in the surface sediments of Sapanca Lake[J]. Water Environment Research, 1999, 71: 71-74.
- [11] 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.