

北京市西城区雨水管道沉积物中重金属特征^{*}

李海燕¹ 黄 延² 王崇臣¹

(1 北京建筑工程学院环境与能源工程学院, 北京, 100044; 2 北京市环境保护监测中心, 北京, 100044)

摘 要 在对北京市西城区部分排水管道调研的基础上, 对几个典型雨水检查井连接雨水管道沉积物中赋存的主要重金属污染物污染水平及形态分布进行了研究, 分析了沉积物粒径及有机质含量对重金属污染物赋存水平的影响. 结果表明, 排水管道沉积物中: Cr主要以残渣态存在; Cu和 Zn以具有活性潜力的铁锰氧化物形态及碳酸盐结合态两种形态为主; Pb的残渣态含量平均值达到了 56.4%; Ni的可交换态和碳酸盐结合态含量相对较大; 可交换态 Cd占其总量的比例最高值达 22.4%, 而残渣态的 Cd含量极小.

关键词 雨水管道, 沉积物, 重金属, 形态分布.

雨水径流及污水中的固体污染物进入排水管道会在管道内产生沉积^[1], 不仅削弱管道排水能力、腐蚀管道, 雨季径流雨水的冲刷还会造成沉积物的再次悬浮, 从而使赋存于沉积物中的污染物释放对受纳水体存在污染威胁. Krejci^[2]的研究认为排水系统中沉积污染物再悬浮对 SS和 COD的贡献均为 60%. 排水管道内沉积物中赋存污染物的种类很多, 常见的有易降解有机物, 易引起水体富营养化的氮、磷污染物, 难降解的油类、脂类物质、有毒油烃 (PHC)和多环芳烃 (PAH₅)等致癌、致突变和致畸有机污染物以及 Pb、Cr等重金属.

本研究在对北京市西城区部分排水管道调研的基础上, 选择几个典型雨水检查井连接雨水管道, 采集其中沉积物, 对赋存的重金属污染物污染水平及形态分布进行了研究.

1 材料与方法

1.1 样品采集及前处理

采样点情况见表 1. 对不同管径的排水管道选取不同的采样部位. 管径大于 800mm的排水管道, 在管道内距离检查井 2—3m处采样; 管径小于 800mm的排水管道, 在管道内距检查井 0.3—0.5m处采样. 根据排水管道中沉积物的厚度以及管径的大小, 选取 3—15cm宽度的截面, 用土铲将该截面里的沉积物铲到取样容器中, 取样质量大于 100g. 将待测样品放置在阴凉通风处自然晾干, 并去除沙石等杂质. 风干后的样品使用不同孔径 (0.841mm、0.42mm、0.25mm和 0.147mm)的尼龙筛进行筛分, 弃去粒径较大的颗粒物 (如砂、石等), 不同粒径的样品分别置于聚乙烯容器中保存.

表 1 采样点及沉积物状况
Table 1 Status of the sampling locations and sediments

采样点	采样时间	位置	汇水面情况	干管管径 /mm	沉积物厚度 /mm	含水状况	气味
1	2008. 5. 17	北京市税务局西侧	社区及路面 (老式小区)	800/1000	160—210	干涸	有
2	2008. 4. 4	展览路第一小学前	社区及路面 (综合区)	300	130	干涸	轻微
3	2008. 4. 9	阜成门外北大街北书店旁	屋面和路面 (商业综合区)	400	100	干涸	无
4	2008. 4. 22	西直门北里 9号院内	小区屋面和少量路面 (新建小区)	300	30	泥水 混合物	轻微
5	2008. 4. 16	金融街英蓝国际金融大厦前	硬化地面 (金融区)	500	200	干涸	轻微
6	2008. 4. 16	金融街华夏银行斜对面	屋面及附近路面 (金融区)	500	50	含少量水	轻微

2009 年 9 月 1日收稿.

^{*}国家自然科学基金项目 (No. 50808009); 北京市教委科技计划项目 (No. KM200810016012); 北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目 (PHR201008379).

1.2 样品分析

沉积物中可降解有机物采用重铬酸钾法测定^[3]。
沉积物中重金属形态分级采用连续提取的方法^[4]。处理好的样品使用 R IS NTREPD全谱直读型 ICP-AES测定样品中的 Zn、Pb、Cd、Cu、Cr和 Ni等 6种重金属及其不同形态的含量。

2 结果与讨论

2.1 沉积物粒径分布和有机质含量

各采样点沉积物中小粒径颗粒物的含量普遍较高，60目以上的颗粒物含量介于 49%—71%，如图 1所示。从图 1还可看出，沉积物中的有机质含量介于 2.3%—5.9%，其中采样点 1和 3的有机质含量最高，原因可能是老式居住区和综合区的垃圾管理不善造成其中有机质随径流雨水进入下水管道所致。而采样点 5和 6汇集的是较为洁净的屋面及硬化路面的雨水，使其中有机质含量最低。

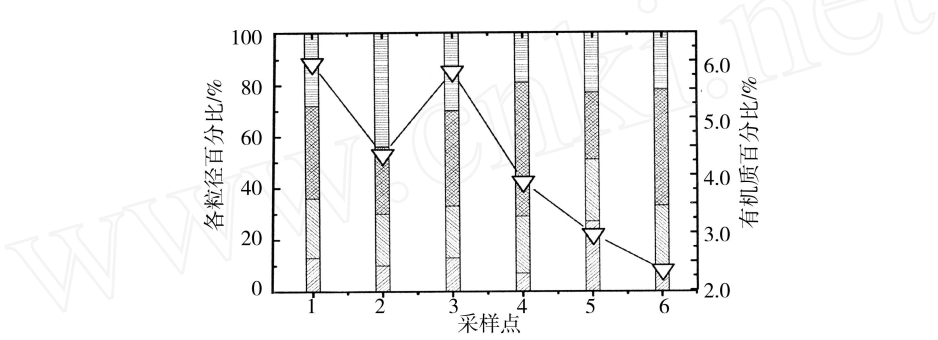


图 1 沉积物粒径分布及有机质含量

20—40目 40—60目 60—100目 >100目 —▽— 有机质含量

Fig. 1 Particle size distribution and organic matter content of the sediment samples

2.2 沉积物中主要重金属的形态分布

如表 2所示，排水管道沉积物中的 Pb主要以残渣态 (平均值 56.4%)和铁锰氧化物结合态 (平均值 26%)存在，有机结合态的 Pb含量较低，不超过总量的 5%。采样点 1、4和 5的沉积物中 Pb的碳酸盐结合态稍高，而可交换态的 Pb极少，甚至大部分采样点的沉积物中可交换态 Pb含量为 0，可能是 Pb易生成多种较为稳定的氧化物的缘故。

Ni在众多的二价金属离子中具有最大的平衡能量，因此易于富集在粘土矿物中。Adamo等利用扫描电镜和能谱进一步证明了 Ni原子或镍的铁氧化物均可以包含在球形颗粒的硅酸盐晶格中^[6]，即以残渣态存在，同时其有机结合态和铁锰氧化物结合态也占较大优势。但采样点 1中 Ni的可交换态和碳酸盐结合态含量相对较大，这可能源于汇水区域有临时性镍污染源存在，需要进一步跟踪测试。

排水管道沉积物中，Cr的残渣态、有机结合态和铁锰氧化物结合态的平均含量分别占总量的 83.5%、8.5%和 6%；而碳酸结合态和可交换态的 Cr含量仅占 2%左右。沉积物中 Cr的形态分布特征主要是由其地球化学性质决定的，Cr属于亲岩元素，容易形成稳定的含氧酸阴离子，并主要以氧化物的形式存在，这使得沉积物中大部分 Cr与矿物质牢固结合在一起，不易释放^[5]。采样点 6大于 100目的小粒径沉积物中的可交换态 Cr的含量非常高，这可能是由于临时性污染源的存在而造成的，需要进一步观测。

沉积物中的 Cu和 Zn主要以铁锰氧化物结合态、残渣态、碳酸结合态、有机结合态存在。Cu、Zn容易与铁的氧化物共生，所以其惰性铁锰氧化物形态含量较高。Cu的碳酸盐结合态及可交换态分别占总量的 13.3%和 1.1%，而 Zn由于容易和沉积物中的 CaCO₃形成复盐而导致其碳酸盐结合态的含量稍高 (最高达 25.1%)。由于 Cu和 Zn的碳酸盐结合态含量较高，当沉积物的 pH下降时，可能使其转化成可交换态，从而显示出生物活性，造成污染风险。

表 2 不同采样点不同粒径沉积物中重金属不同形态含量 (mg · kg⁻¹)

Table 2 Species distribution of heavy metals in different particle size and different locations

采样点	粒径 /mm	Cr					Cu					Zn				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0.42—0.841	0.0490	0.279	3.85	4.11	49.2	1.40	4.59	33.4	5.56	13.3	2.52	53.4	77.4	26.4	56.8
	0.25—0.42	0.0180	0.278	3.84	4.06	46.0	0.863	3.61	22.4	3.76	11.6	1.99	51.9	80.0	57.4	54.5
	0.147—0.25	0.0420	0.274	2.32	3.85	54.7	0.339	3.65	11.9	3.13	10.1	1.61	32.4	37.4	21.5	39.4
	<0.147	0.0290	0.256	2.54	4.08	70.3	0.407	3.21	14.9	3.05	7.43	1.53	33.0	38.9	16.0	43.5
2	0.42—0.841	0.0660	0.181	4.53	6.36	37.8	0.751	7.20	35.9	14.2	18.8	1.84	47.9	105	107	64.4
	0.25—0.42	0.0120	0.300	5.87	5.40	41.0	0.956	13.7	51.8	15.6	8.17	1.83	76.5	129	52.4	71.2
	0.147—0.25	0.0110	0.280	5.66	6.88	75.3	1.01	10.3	42.5	10.4	10.0	1.89	53.6	125	40.5	155
	<0.147	0.0310	0.178	3.20	6.12	88.2	0.366	9.74	26.0	17.3	34.1	1.60	41.2	73.6	80.3	109
3	0.42—0.841	0.0650	0.121	7.69	4.45	59.7	1.33	3.91	56.0	8.53	22.8	0.624	46.2	163	95.2	85.4
	0.25—0.42	0.0860	0.115	7.04	5.09	89.5	1.20	2.85	48.1	6.63	14.0	0.508	34.7	150	65.9	67.9
	0.147—0.25	0.0700	0.109	5.42	4.98	34.7	0.858	4.04	43.1	5.34	12.4	0.688	40.9	119	35.0	56.0
	<0.147	0.107	0.111	6.64	4.69	61.7	0.930	4.01	50.0	9.30	16.3	0.552	48.9	154	51.8	102
4	0.42—0.841	0.0930	0.279	2.71	1.66	113	0.788	5.07	13.4	13.0	28.8	5.24	151	139	115	112
	0.25—0.42	0.700	0.2987	2.35	2.59	21.0	0.667	12.5	20.3	19.4	13.0	3.72	130	111	58.7	113
	0.147—0.25	0.0470	0.258	1.71	2.34	27.2	0.362	14.4	18.6	8.67	6.96	3.11	148	109	40.4	237
	<0.147	0.108	0.373	3.44	46.8	68.9	0.968	21.7	39.7	173	29.1	4.58	277	264	808	100
5	0.42—0.841	0.0900	0.150	2.35	3.63	85.6	0.250	1.83	12.4	2.46	13.1	0.930	19.7	33.0	17.4	132
	0.25—0.42	0.0900	0.160	2.33	3.05	50.7	0.250	1.87	13.0	1.53	10.2	0.750	20.4	29.2	11.6	56.3
	0.147—0.25	0.0800	0.170	2.62	4.85	45.6	0.300	1.96	14.0	2.62	8.82	0.760	23.0	35.3	13.7	97.8
	<0.147	0.800	0.140	3.00	6.45	57.9	0.330	2.17	17.2	3.07	9.78	0.950	28.0	47.0	18.4	122
6	0.42—0.841	0.100	0.290	2.02	2.18	44.1	1.39	70.2	91.6	76.3	36.7	7.55	335	308	198	150
	0.25—0.42	0.700	0.290	2.07	2.19	37.3	1.67	73.4	112	57.4	64.8	9.10	349	335	154	490
	0.147—0.25	0.0600	0.270	1.96	2.79	39.1	1.57	82.6	101	82.8	21.7	8.67	347	330	190	103
	<0.147	42.5	0.330	3.62	3.07	46.6	2.33	155	205	226	122	9.59	614	618	473	407
采样点	粒径 /mm	Cd					Pb					Ni				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0.42—0.841	0.130	0.160	0.0800	0.0900	0.00	0.0900	11.2	10.8	0.820	15.8	2.52	3.21	18.7	2.01	3.34
	0.25—0.42	0.100	0.130	0.0700	0.0400	0.00	0.00	5.95	10.4	1.13	13.1	1.99	16.7	19.4	1.66	2.85
	0.147—0.25	0.0800	0.0800	0.0200	0.0200	0.00	0.0300	7.44	6.36	0.940	17.0	1.61	11.2	13.2	1.14	3.01
	<0.147	0.0800	0.0700	0.0300	0.0300	0.00	0.0200	2.78	6.51	0.760	9.94	1.53	5.95	28.7	1.38	3.38
2	0.42—0.841	0.150	0.160	0.170	0.210	0.00	0.00	0.950	10.9	3.08	29.2	1.84	0.0800	0.390	2.32	5.07
	0.25—0.42	0.150	0.180	0.140	0.0700	0.00	0.0600	1.72	16.0	2.18	10.8	1.83	0.100	0.760	3.01	3.81
	0.147—0.25	0.140	0.140	0.150	0.140	0.00	0.120	1.02	15.8	4.09	16.8	1.89	0.100	0.590	3.21	5.41
	<0.147	0.0700	0.130	0.0900	0.0700	0.00	0.00	1.08	8.22	9.83	26.1	1.60	0.0700	0.400	2.05	5.91
3	0.42—0.841	0.140	0.180	0.220	0.140	0.00	0.00	0.510	18.7	2.27	47.7	0.624	0.110	0.770	2.40	1.70
	0.25—0.42	0.120	0.130	0.190	0.130	0.00	0.00	0.420	23.3	3.74	37.4	0.508	0.120	0.620	2.42	2.10
	0.147—0.25	0.100	0.110	0.150	0.0900	0.00	0.00	0.490	21.5	2.57	27.0	0.688	0.110	0.570	1.88	1.99
	<0.147	0.110	0.170	0.210	0.140	0.00	0.00	0.790	27.3	5.48	50.6	0.552	0.0900	0.830	2.38	1.91
4	0.42—0.841	0.120	0.180	0.0600	0.140	0.00	0.00	1.43	4.25	1.59	23.5	5.24	0.0600	0.460	0.970	1.24
	0.25—0.42	0.0900	0.110	0.0500	0.0400	0.0400	0.00	6.80	6.96	1.99	16.6	3.72	0.0600	0.350	0.710	1.33
	0.147—0.25	0.0700	0.100	0.0200	0.0100	0.00	0.0400	2.47	4.91	1.75	24.7	3.11	0.0600	0.370	0.660	1.75
	<0.147	0.160	0.180	0.0900	0.200	0.00	0.00	3.78	9.66	35.0	23.0	4.58	0.0700	0.610	2.29	3.50
5	0.42—0.841	0.0630	0.171	0.158	0.162	0.0200	0.00	0.900	5.49	0.920	5.47	0.930	0.150	0.450	1.41	3.58
	0.25—0.42	0.0580	0.176	0.136	0.140	0.00	0.00	0.760	5.38	1.08	7.91	0.750	0.120	0.430	1.29	2.89
	0.147—0.25	0.0770	0.194	0.144	0.138	0.0100	0.00	0.880	6.50	0.700	7.53	0.760	0.130	0.490	1.42	4.28
	<0.147	0.0870	0.226	0.162	0.158	0.0300	0.550	1.05	9.42	0.910	7.00	0.950	0.130	0.570	1.78	4.59
6	0.42—0.841	0.0200	0.0700	0.0200	0.0400	0.00	0.00	0.510	3.64	2.12	20.0	7.55	0.0200	0.200	0.480	1.19
	0.25—0.42	0.0400	0.0700	0.0400	0.0200	0.0800	0.00	0.560	5.19	2.44	31.9	9.10	0.0400	0.190	0.600	0.22
	0.147—0.25	0.0300	0.0600	0.0200	0.0500	0.00	0.00	0.720	4.15	2.35	15.2	8.67	0.0200	0.220	0.570	1.76
	<0.147	0.0400	0.150	0.100	0.110	0.00	0.00	0.650	7.13	2.20	46.3	9.59	0.0200	0.430	0.820	1.56

注：1：可交换态；2：碳酸盐结合态；3：铁锰氧化态；4：有机结合态；5：残渣态。

Cd在沉积物中的形态分布与其它5种重金属元素存在显著差别,残渣态Cd含量极低甚至不存在,而主要以可交换态、碳酸结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态的形式存在。碳酸结合态所占比例最大,占其总量的34%。与其它重金属元素相比,沉积物中可交换态Cd占其总量的比例显著增加,最高值达22.4%,在采样点1—4的沉积物中,可交换态的Cd含量甚至已经超出北京土壤背景值。因此,沉积物中的Cd具有很强的生物活性,需要采取相应措施进行控制。

2.3 沉积物中重金属释放风险

土壤重金属各形态含量受重金属总量、土壤pH值、有机质、粘粒、粉粒、砂粒及阳离子交换量、 FeO_x 含量和 MnO_x 含量的共同影响^[7]。因此重金属元素的形态不仅可反映其自然属性,还可以反映出人为污染程度。残渣态重金属一般存在于原生矿物和次生矿物的晶格中,主要来源于土壤矿物,性质稳定,在自然环境条件下不易释放,能长期稳定在沉积物中,并且不易为动植物吸收。除Cd外,其余重金属的残渣态含量均较高,平均来看,Cr的残渣态含量最高,Ni次之。

沉积物中存在各种有机质,如动植物残体、腐殖质等。这些有机质自身具有较大螯合重金属离子的能力,又能以有机膜的形式附着在矿物颗粒的表面,改变了矿物颗粒的表面性质,在不同程度上增加了吸附重金属的能力,所以有机质含量和重金属的有机结合态存在一定的关系。沉积物中,除Cr外,其它重金属的有机结合态含量均占一定份额,其中Cu、Zn的有机结合态含量最高,Ni次之,Pb的有机结合态不到总量的5%。有机结合态的重金属在氧化条件下易被释放从而进入水体,但管道沉积物基本处于偏厌氧环境条件,有机结合态的重金属分解缓慢,释放风险较低。

沉积物pH和氧化还原条件的变化会对铁锰氧化物结合态重金属有重要影响。pH值和氧化还原电位较高时,有利于铁锰氧化物的形成。各采样点沉积物中Cu、Zn、Pb和Cd的铁锰氧化物结合态含量较高,这部分源于北京地区土壤环境为偏碱性环境条件,此环境条件下,大部分过渡元素易于被Fe和Mn的氢氧化物及氧化物吸附或共沉淀。

3 结论

较小粒径的沉积物中各种形态重金属含量较大粒径的高。排水管道沉积物中的不同重金属形态分布各有差异:Cr主要以残渣态存在;Cu和Zn以具有活性潜力的铁锰氧化物形态及碳酸盐结合态2种形态为主;残渣态Pb的含量平均值达到了56.4%;Ni的可交换态和碳酸盐结合态含量相对较大;Cd在沉积物中的形态分布与其它5种重金属元素的形态分布存在显著差别,残渣态Cd含量极低甚至不存在,可交换态Cd占其总量比例的最高值达22.4%。

城市排水管道的厌氧条件使有机结合态重金属不易释放,但沉积物pH值和氧化还原条件的变化会对不同形态重金属的释放产生重要影响。因此,如能采取措施对城市排水管道环境条件进行有效控制可降低管道沉积物中赋存重金属释放进入水体的风险,将在一定程度上提高城市水体重金属污染控制的效率。

参 考 文 献

- [1] Ashley R, Crabtree B, Fraser A et al, European Research into Sewer Sediments and Associated Pollutants and Processes. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2003, **129** (4) 267—275
- [2] Bertrand-Krajewski J L, Bardin J P, Gibelb C, Long Term Monitoring of Sewer Sediment Accumulation and Flushing Experiments in a Man-Entry Sewer. *Water Science & Technology*, 2006, **54** (6—7) 109—117
- [3] 陈玲,赵建夫,环境监测[M].化学工业出版社,北京,2004
- [4] 土壤环境监测技术规范(HJ/T 166-2004).国家环保总局,2004
- [5] Barona A, Romeo F, Relationships among Metals in the Solid Phase of Soils and in Wild Plants[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, **95** 59—74
- [6] Adamo P, Dudka S, Wilson M J et al., Chemical and Mineralogical Forms of Cu and Ni in Contaminated Soils from the Sudbury Mining and Smelting Region[J]. *Environ. Pollution*, 1996, **91** (1) 11—19
- [7] 钟晓兰,周生路,黄明丽等,土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. *生态环境学报*, 2009, **18** (4) 1266—1273

THE SPECIES DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN STORM SEWER SEDIMENTS IN XICHENG DISTRICT, BEIJING

LI Hai-yan¹ HUANG Yan² WANG Chong-chen¹

(1 Beijing University of Civil Engineering & Architecture, Beijing, 100044, China;

2 Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing, 100044, China)

ABSTRACT

Several storm sewers in Xicheng district of Beijing were investigated, and primary heavy metals in the sediments in typical storm sewer were studied. Pollution level and species distribution of heavy metals were analyzed. Such impact factors as sediments grain diameter and its organic matter on heavy metal pollution were discussed. The results reveal that there are significant differences among heavy metals. Cr and Pb exists mainly in residual form; Cu and Zn exist in FeMnO_x and carbonates; Ni exists as exchangeable and carbonates forms; the content of exchangeable Cd is up to 22.4%, while its residual form content is much less.

Keywords: storm sewer, sediments, heavy metal, conformation distribution