

# 黄河中游干流泥沙中的 金属元素背景值及污染评价\*

蒋廉洁

李学孟

(黄河水资源保护科学研究所) (郑州工学院化学工程系)

**摘 要:** 本文主要根据不同的概率分布情况采用不同的统计方法, 研究出黄河中游干流泥沙中  $Cu$ 、 $Pb$ 、 $Zn$ 、 $Ni$ 、 $Cr$ 、 $Cd$  六种重金属元素的背景值。为保证其方法及数据的可靠性, 将所测得的数据统计方法进行检验, 并将黄河中游干流泥沙的背景值同国内外一些地区或流域土壤中同种元素背景值进行比较, 数值基本在其所列范围之内; 采用对因子序列综合法求出权值, 并将泥沙现状作出评价。

**关键词:** 黄河, 泥沙, 金属元素, 背景值, 污染评价

**中图分类号:** X821

黄河中游自内蒙古自治区头道拐至河南省郑州市的花园口止, 流经蒙、晋、陕、豫四省区, 全长 1230 余公里, 落差 880 米, 集水面积 344070 平方公里。黄河流域有七大水系(无定河、汾河、泾河、北洛河、渭河、伊洛河、沁河)在中游汇入黄河。黄河中游两岸大部为黄土区, 水土流失严重。黄河中游流域广阔, 资源广布, 工农业比较发达, 工业主要分布在龙门以下至花园口以上的干流和汾、渭、伊洛、沁河等支流流域上。由于工农业的发展, 在黄河中游流域内有大量的废水排入河道, 加之水土流失, 土壤中部分重金属无毒随泥沙进入河流, 也加入水体。

## 1 断面的布设及样品采集、制备

根据黄河中游自然地理环境和废水量的不同分布情况, 选择代表性比较强的地点共设置 10 个断面, 其中干流 6 个, 支流 4 个(请参看图 1)。

样品按枯、平、丰三个不同水文时期, 均在水面下 0.2、0.6、0.8 处采集, 并分左、中、右三点采集。样品是  $0.45\mu$  滤纸的截留物。

把采集的样品放在  $60^{\circ}\text{C}$  水浴锅上蒸干, 将蒸干的泥沙放在木板上压碎, 除去植物根

---

\* 收稿日期: 1993-10-15

系、较大砂粒等杂物，放入玛瑙研钵中仔细研磨，过 100 目尼龙筛<sup>〔1〕</sup>，再放入烘箱内，75—80℃下 4 小时，冷却，置于干燥器内备用。

准确称取 1.0000 克样品，置入 100ml 三角瓶内，用亚沸蒸馏水润湿，加优级纯浓 HNO<sub>3</sub> 10ml，放在电炉或电热板上加热，微沸，至冒白烟，再加优级纯 HClO<sub>4</sub> 2ml，直至样品为淡黄色的粘稠状物为止，稍冷，用 1% 的 HNO<sub>3</sub> 洗滤入 50ml 容量瓶中，定容待测。

Cu、Pb、Zn、Ni、Cr、Cd 六种金属元素的含量均用火焰原子吸收法测定。

2 结果分析

2.1 泥沙中金属元素的背景值

根据黄河的实际情况，本文采用平均值加（减）标准差的方法检验<sup>〔2〕</sup>：

$$ni > \bar{x} \pm 3S$$

图 1 黄河中游采样断面

即把测定值大于平均值加（减）三倍标准差的数据视为异常值予以剔除。

用上述方法对分析数据检验的结果，除 Cu 和 Cr 各有一个异常值外，其它均无出现异常值，这说明样品的采集是成功的。

表 1 泥沙中六种金属元素背景值

元素	全距 ppm	均值 ppm	标准差	变异系数
Cu	5.0—40.5	25.9	8.2	0.31
Pb	9.5—47.0	23.9	9.2	0.38
Zn	47.5—164.5	94.0	28.6	0.30
Ni	30.0—72.5	48.9	13.5	0.28
Cr	3.0—35.0	15.7	7.5	0.48
Cd	0.25—2.65	1.10	0.88	0.78



对泥沙的背景值统计和确定，目前尚无统一的方法。本文主要根据泥沙中各元素含量的频数分布类型，分别采取不同的统计方法：如某种元素属正态分布，采用算术平均值加（减）标准差；如属对数正态分布，采用几何平均值乘（除）标准差；如属偏态分布，则首先正态化，再求算术平均值和标准差<sup>〔3〕</sup>。

本文采用图算法鉴别频数分布类型，其优点是不仅能在图上显示出频数分布的类型，又能直接从图上求出平均值和标准差，同时在样本较大的情况下，也能保证一定的精度。但这种直观判断并非完全可靠，本文又利用简便而又有效的概率纸法<sup>〔4〕</sup>进行检验。

经上述方法统计和检验所得各元素的值作为背景值列于表 1。

表 2 中游泥沙金属元素背景值与龙门泥沙中背景值比较 ppm

项目	元 素					
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd
中游金属元素背景值	25.9	23.9	94.0	48.9	15.7	1.10
龙门金属元素背景值	25.5	23.1	94.1	48.2	18.5	1.03

从河口镇至龙门断面 700 余公里，仅有少量污水排入延河。排入延河的废水经河流的自净作用对干流水质无影响，故选用龙门断面为对比断面，并用龙门的背景值与干流背景值进行比较（表 2）。由表 2 看出：Cu、Pb、Cd、Ni 四种元素均略高于龙门值，相对误差在 1.4—3.3% 之间，Cd 高于龙门值，相对误差为 6.4%，而 Ni、Cr 值却是龙门高于中游。总体来看，工农业的发展对干流水环境虽有一定影响，但相对误差不大，除 Cr 以外，干流泥沙中金属含量和龙门断面值大致相近。由此，干流泥沙中金属元素含量可以作为中游泥沙中金属元素的背景值。

将干流泥沙中金属元素背景值列于表 3，同国内外一些地区土壤中的金属元素背景值进行比较，可见 Cu、Pb、Ni 在所列范围之内，Zn 略低于页岩值，Cr 低于、Cd 高于所列值。

表 3 中游泥沙中金属元素背景值与国外土壤背景值比较 ppm

项 目	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd
中游泥沙金属背景值	25.9	23.9	94.0	48.9	15.7	1.10
南京地表土〔5〕	32.0	25.0	77.0	35.0	59.0	0.19
重庆地区土壤〔6〕	22.0	22.0	79.0	36.0	49.0	
第二松花江流域土壤〔7〕	16.8	16.6	73.3	21.7	21.6	0.14
世界正常土壤 <sup>8</sup>	20.0	10.0	50.0	40.0	200.0	0.06
地壳中元素平均含量〔9〕	30.0	15.0	60.0	44.0	70.0	
页岩标准值〔10〕	45.0	20.0	95.0	68.0	90.0	0.3

2.2 不同水文时期泥沙中金属元素的含量

在不同水文时期，泥沙中金属无毒的含量是有差异的，其规律为枯水期>平水期>丰水期（表 4），并且金属元素的含量变幅较大，特别是枯、平两水期，变化更为显著，造成这种情况的原因，主要是枯水期水量小，此水期水的主要来源是由地下水补给，水的流速很小，似能较真实地反映出各污染源所排出的废水中各金属无毒含量的多少；丰水期河水以暴雨径流补给，流量大，流速快，水位高，稀释倍数增大，污径比小，沿河排污量较大的支流泄流不畅，个别河段或支流有时还发生倒灌现象，由于多种因素的影响，至使中游干流金属含量偏低；平水期比丰水期流量小，污径比增大，其含量低于枯水期，而高于丰水期，与背景值相比，Cd 在数值上没有误差，其它在 1—12%之间，故平水期含量与背景值基本相当，因而平水期的含量能较好地反映出其背景状况。

表 4 不同水文时期中游泥沙金属元素含量 ppm

水 期	元 素					
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd
枯	32.0	27.7	106.7	57.2	26.0	2.60
平	25.6	24.5	105.5	55.9	14.9	1.03
丰	24.3	21.8	81.6	40.4	14.8	0.52

2.3 不同颗粒泥沙中金属元素含量分配情况

中游泥沙主要是不同粒级的蒙脱石、伊利石、高岭石、蛭石和石英等无机、有机、无机—有机复合胶体。胶体具有巨大的比表面，表面能和负电荷能够强烈地吸附金属离子。水体中的胶体和各种不同矿物组成的颗粒表面积越大，表面能愈大，吸附作用也愈强，表面积的大小是决定泥沙吸附重金属的关键。

综上所述，为更确切地研究金属元素在中游干流的含量，现以龙门和潼关两断面为例，将测得不同粒径的泥沙中的金属元素含量列于表 5。

表 5 不同粒径泥沙中金属元素含量 ppm

断面	泥沙粒级 (mm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd
龙门	<0.01	38.0	27.0	121.0	69.0	26.0	2.20
	0.01—0.025	30.5	—	112.0	59.5	21.5	2.15
	0.025—0.05	13.0	—	62.0	36.5	7.0	1.85
	>0.05	5.44	—	—	—	—	—
潼关	<0.01	38.0	29.0	139.5	72.0	43.0	3.15
	0.01—0.025	33.5	23.5	120.0	62.5	40.5	3.15
	0.025—0.05	11.0	7.0	55.5	32.0	19.5	2.35
	>0.05	4.0	6.0	23.5	16.0	7.0	1.60

由表 5 可见, 金属元素在泥沙中的含量与其粒径大小密切相关。0.01—0.05mm 的泥沙, 均属粉粒(黄土状粉粒)的范围。由于粉粒粒径较小, 表面积大, 带负电荷多, 表面能较大, 吸附重金属的能力较强。结果表明: 粒径越小, 含量越高, 粒径越大, 含量越低。

3 泥沙中金属元素现状评价

3.1 参数选择和权系数的建立

选择 Cu、Pb、Zn、Ni、Cr、Cd 六种金属元素作为评价参数, 采用对比因子序列综合法求出权系数(见表 6)。该方法首先选取金属元素的指数最高值, 样品超标数、等标排放量作为判别泥沙中重金属对泥沙质量影响程度的对比因子, 再按不同元素在各对比因子中的大小顺序排列成序, 最后综合各元素的对比因子序列值求出权值。这样就弥补了单因子或双因子评价的不足, 权值更能使综合指数完善地反映环境质量的实际情况, 保证了用综合指数来表示各种环境质量的可靠性。

表 6 泥沙对比因子序列综合的权值

元素	对比因子						序列综合 (Ⅰ+Ⅱ+Ⅲ)	权值 W <sub>i</sub>
	Ⅰ 指数最高值		Ⅱ 超标数		Ⅲ 等标排放量			
	统计值	序列	统计值	序列	统计值	序列		
Cu	2.5	5	33	6	43.3	4	15	0.24
Pb	1.7	2	22	3	6.2	2	7	0.11
Zn	1.5	1	27	5	101.4	6	12	0.19
Ni	2.1	3	17	1	32.6	3	7	0.11
Cr	3.3	6	19	2	45.6	5	13	0.21
Cd	2.3	4	25	4	5.2	1	9	0.14
总计							63	1.0

3.2 计算模式

根据工作目的和评价河段, 选择龙门断面泥沙中金属元素含量作评价标准, 采用模式:

$$p_i = \frac{C_i}{S_i}$$
$$P_x = \sum P_i W_i$$

式中:  
P<sub>i</sub>: i 元素的污染指数  
C<sub>i</sub>: i 元素的平均含量

$S_i$ :  $i$  元素的评价标准  
 $W_i$ :  $i$  元素的权系数 (对比因子序列综合权值)  
 $P_x$ :  $x$  断面的权重污染指数和  
对泥沙质量评价没有统一的规定标准, 本文将分析测定数据代入评价模式, 求出  $P_i$  和  $P_iW_i$ , 算出  $P_x$ , 列出评价污染分级表 (表 7), 以权重指数和及权重污染指数来划分污染等级。

对所评价河段的断面污染指数应六种元素污染指数的总和 (表 8), 所以在所谓在未受污染的断面依然会出现单元素权重是污染指数高的情况, 即单元素污染; 相反, 在已遭到污染的断面, 亦有单元素污染指数低的现象, 即单元素对环境无影响。

表 7 评价污染分级表

权重污染指数( $P_iW_i$ )	0.24	0.29	0.34	0.39	0.44
权重污染指数和( $2P_iW_i$ )	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40
污染等级	I	II	III	IV	V
污染程度	微	轻	中	重	严重

表 8 黄河中游干流泥沙中金属元素污染评价表

断面	$P_iW_i$						$\sum P_iW_i$	污染等级	污染程度	污染元素
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Cd				
头道拐	0.14	0.38	0.11	0.21	0.08	0.31	1.23	III	中	Pb
府谷	0.15	0.26	0.12	0.19	0.11	0.33	1.16	II	轻	Cd
龙门	0.14	0.24	0.11	0.19	0.11	0.21	1.00	I	微	—
潼关	0.13	0.29	0.10	0.20	0.09	0.17	0.98	I	微	Pb
三门峡	0.15	0.29	0.13	0.20	0.06	0.19	1.02	I	微	Pb
花园口	0.12	0.23	0.10	0.17	0.10	0.13	0.85	I	微	—
单元素权重污染指数和	0.83	1.69	0.67	1.16	0.55	1.34	6.24			

根据表 8 可知: 干流断面六元素污染指数和( $P_x$ ), 除三门峡断面外, 从头道拐至花园口断面呈递减趋势 (潼关与三门峡断面的相对误差仅为 3.9%), 其  $P_x$  值是头道拐 > 府谷 > 三门峡 > 龙门 > 潼关 > 花园口, 说明上游的污染影响了头道拐断面水环境的质量, 即  $P_x$  值最高, 又随着干流流域工农业的发展, 导致了三门峡断面  $P_x$  值相对增高。从而还可知: 中游的一些支流流域工农业生产虽然比较发达, 就泥沙的质量来说, 污染水平对干流的影响不甚明显, 也说明在吸附—解吸重金属离子这一平衡过程中, 解吸速率大于吸附

速率,也就是说,随着流程的增长,重金属在水体中有被逐渐净化的特点。

从表 8 中还可以看出:沿程单元素  $P_x$  的值为  $Pb > Cd > Ni > Cu > Zn > Cr$ ,说明干流个别断面的泥沙有轻微污染,主要是 Pb 和 Cd 的  $P_x$  值偏高。如果用干流浑水灌溉,会导致土壤中重金属的积累,所以必须防止 Pb、Cd 对土壤和农作物的污染,通过食物链而引起对人体健康的危害。

## 4 结束语

根据上述研究结果表明:天然河流中泥沙重金属的背景值与其流域内的地质、地貌、植被、工农业生产、季节、流量、含沙量、泥沙颗粒级配等自然环境和水体的理化性质诸因素有关,对含沙量居世界之冠的黄河其影响更为突出,故在研究背景值时应考虑其区域性或地域性的差异;泥沙中重金属含量随不同水文时期——季节的变化而变化,并遵从枯水期 > 平水期 > 丰水期的规律——水量越大含量越少,与水量的变化密切相关;含量随粒径的增大而减少,粒径的大小与含量成反比关系。

从评价结果可以看出:目前黄河中游干流约有 17% 的河段为中度污染,17% 的河段为轻度污染,66% 的河段为微程度污染,随着河道流程的增长,重金属的迁移转化,水体的自净作用,再考虑水相中的深度低于泥沙固相中残留量的 3—4 个数量线的情况,可以想象出黄河水质还远远达不到危及人类生存的境地,六种重金属元素在水相中的含量仍然可达到生活饮用水标准,但也绝对不可忽视,由于现代工业的发展,将会不断地破坏水环境的生态平衡,迫及水源的质量,这一点必须引起政府的足够重视。

## 参 考 文 献

- 1 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法. 1983. 8
- 2 黄润华等. 洛河流域土壤的金属元素背景值. 地理科学. 科学出版社. 1985. Vol. No.3
- 3 杨国治. 土壤环境背景值统计方法的探讨. 环境中若干元素的自然背景值及其方法. 科学出版社 1982
- 4 刘璋温等. 概率纸浅说. 科学出版社
- 5 中国科学院土壤背景值协作组等. 广东省区域土壤中若干元素的背景值. 土壤学报. Vol. 16. 1979
- 6 蒋廉洁. 三门峡——花园口水体中金属元素背景值及其分布规律. 河南环境. 1986.6
- 7 孟宪玺. 第二松花江流域土壤中若干元素的自然背景值. 环境科学学报. Vol. 3. No.1. 1983
- 8 中国科学院土壤背景值协作组等. 广州地区土壤背景值研究. 出处同文献[3]
- 9 K.K.Turekian et al. Distribution of the elements in some major units crust. Geol Soc of Am. Bull Vol. 72. P175—192

- 10 J.M. Mc Neal et al. the Geochemistry in sedimentary rocks and soils in Pennsylvania, *Geochim, Cosmochim, Acta.*, Vol. 38. P1759—1974.

## Heavy Metal element background values on the sediment in the middle reach of the yellow river and assess present level of pollution

Jiang Lianjie (Yellow River Water Resources Protection Institute)

Li Xuemeng (Zhengzhou Stitute of Technology)

**Abstract:** This article presents background values of six heavy metal elements Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Cd, on sediment in the midstream of the Yellow River. Various statistical methods are used to obtain the data of these elements according to their various distributions of probability. In order to re-assure the reliability of methods used and data. The used statistical methods have been tested, and the comparison was done on the background values with the same elements on the sediment of several drainages in the world. The result shows that the background values of these elements are mostly in the listed ranges, and heavy metal contents on the sediment are related to hydrologic periods and size of the sediment. The contents are inversly proportional to the size of the sediment: the finer the size is, the higher the content is. In this article, weighted values are also worked out to assess present level of contamination.

**Keywotds:** the middle reach of Yellow River, sediment, metal element, background values, assess level of pollution