

南京玄武湖底泥重金属形态与环境意义*

张立^{1,2}, 袁旭音^{1,2**}, 邓旭²

(1: 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098)

(2: 河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要:通过对玄武湖 12 个底泥样品采用连续提取的方法, 分别获得湖中 6 种金属的总量和形态分布数据, 并用因子分析的方法对金属总量进行统计分析。金属总量结果表明, 部分样点的 Ni 和大部分样点的 Cr、Pb、Zn 超过背景值, 显示有轻度污染, 这与玄武湖周围的地理环境和人类活动对底泥重金属的影响有关。对金属形态分析的结果表明, 在所测金属中残渣态是主要的存在形式, 其次比例较高的是有机物和硫化物结合态, 而 Pb、Zn 有潜在的生物危害性。

关键词:底泥; 重金属; 生物有效性; 玄武湖

Speciation of heavy metals in sediments from Lake Xuanwu and their environmental significance

ZHANG Li^{1,2}, YUAN Xuyin^{1,2} & DENG Xu²

(1: State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, P. R. China)

(2: Department of Environmental Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, P. R. China)

Abstract: Six elements (Ni, Cu, Cr, Pb, Mn, Zn) in twelve sediment samples from Lake Xuanwu were studied by BCR sequential extraction method to obtain their distribution features in this region and the data were analyzed with Factorial Analysis method. The results showed that the metal concentrations of Ni, Pb, Zn in some sediments of Lake Xuanwu exceeded the background levels, revealing slight pollution, which were affected by the geological setting and the anthropogenic input. Metals detected was mainly associated with the residual fraction in the lake, and the oxidable fraction was followed. The acid soluble fraction of Pb, Zn had higher percentages in total contents than other four metals, so their potential risk to aquatic organisms must be considered.

Keywords: Sediment; heavy metals; bioavailability; Lake Xuanwu

南京玄武湖面积 3.7 km², 平均水深 1.14 m, 最大水深为 2.31 m^[1], 是典型的城市浅水型湖泊。随着工业的增长和人口的增加, 大量污染物排入湖体, 湖泊受污染严重。研究重金属在沉积物中的形态分布对于了解重金属的来源、变化形式、迁移规律和对生物的毒害作用等十分必要。本文采用金属形态方面重现性和对比性较好的 BCR 三步分级提取的方法^[2]对玄武湖的底泥样品进行分析, 用 ICP-AES 进行测定, 并采用因子分析的方法, 结合湖泊周围地理环境分析玄武湖受污染的情况, 以期能为玄武湖今后的环境治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

2005 年 4 月在玄武湖 12 个样点, 用抓斗采样器采集底泥样品, 样品采集后放在冰箱中低温保存至分

* 河海大学重点实验室开放基金(2005406711)、河海大学科技创新基金(200440401104)联合资助。2006-01-04 收稿; 2006-03-06 收修稿稿。张立, 1981 年生, 硕士研究生; E-mail: lizhang1292@hotmail.com.

** 通讯联系人; E-mail: yxy_hiy@hhu.edu.cn.

析. 采样点分布见图 1.

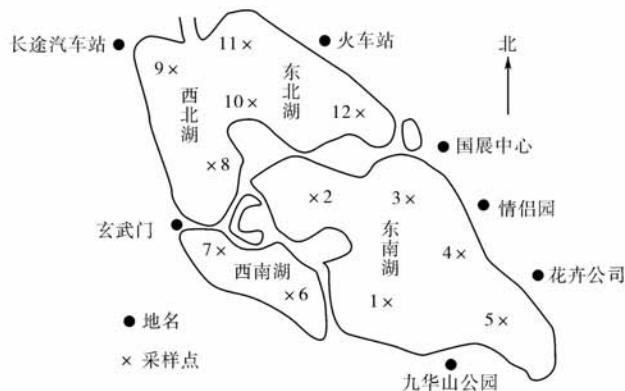


图 1 玄武湖采样位置示意图

Fig. 1 The sampling stations in Lake Xuanwu

将样品在 60°C 下烘干,四分法取其 $1/4$ 作为实验样品,用玛瑙研钵研磨过 100 目筛,按 1:1 的比例对其 pH 值及电导率进行测量. 取实验样品 0.5 g 于比色管中,加入 $5\text{ ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 5 ml 浓 H_2SO_4 , 摇匀,在烘箱里 100°C 下加热 90 min ,静置过夜,取上清液在 597 nm 比色,测其有机质含量.

1.2 重金属总量及分级提取分析

(1) 重金属元素总量分析 取样 0.1 g 于 30 ml 聚四氟乙烯烧杯中,加入 2 ml HNO_3 , 1 ml HClO_4 和 1 ml HF ,在电热板上加热,直至烧杯中的溶液透明后中温蒸干,用 7% 的 HNO_3 提取,并定容至 10 ml . 溶液放入冰箱中以备分析.

(2) 重金属各形态分级提取分析 第一步(酸可提取态):取样品 0.1 g 于离心管中,加入 $20\text{ ml } 0.11\text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$,室温下振荡 16 h ,然后离心 10 min ,提取上清液并过滤至 10 ml ,放入冰箱中备用. 第二步(Fe/Mn 氧化物结合态):往第一步的残渣中加入 $20\text{ ml } 0.1\text{ mol/L NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (HNO_3 调节 $\text{pH} = 2$),室温下振荡 16 h ,离心 10 min ,提取上清液并过滤至 10 ml ,放入冰箱中备用. 第三步(有机物及硫化物结合态):往第二步的残渣中缓慢加入 $5\text{ ml } 30\%$ 的 H_2O_2 ,室温下放置 1 h 间歇振荡;拿去盖子,放到砂浴锅中(85°C)温浴 1 h ,待溶液蒸至近干,凉置;再加 $5\text{ ml } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$,重复上述操作,然后加 $25\text{ ml } 1\text{ mol/L NH}_4\text{OAc}$ (HNO_3 调节 $\text{pH} = 2$),室温下振荡 16 h ,离心 10 min 提取上清液并过滤至 10 ml ,放入冰箱中备用. 第四步(残渣态):将第三步所得的残渣加入 HF , HClO_4 , HNO_3 消解.

所测试样品均做平行样,分析时采用国标液控制工作曲线. 提取过程中所用试剂均为优级纯,所用器皿用 2 mol/L 的硝酸浸泡 24 h 以上,并用蒸馏水清洗 2 遍,再用去离子水清洗 3 遍,然后在通风橱内晾干. 采用美国产 Leeman Labs Profile 多道电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定 Ni 、 Cu 、 Cr 、 Pb 、 Mn 、 Zn 等元素.

2 分析结果

2.1 样品 pH 值和有机质含量

本次玄武湖底泥样品的 pH 值在 $6.1 - 6.8$ 之间. 玄武湖湖水的 pH 通常在 8 左右,甚至高于 8.5 ,而底泥接近中性应该与沉积物的性质有关,底泥中的硫化物和硅酸盐都会降低其 pH 值. 样品的有机质在 3% 左右,有资料显示^[4],玄武湖的有机质在 $4.04\% - 5.74\%$ 间,而其有机质的下降,应该与采样点和玄武湖的环境治理有关.

2.2 重金属总量

对重金属总量的了解可以明确不同区域的污染情况. 在表 1 中列出了所测的底泥重金属总量的分布,并对照南京的土壤背景值加以比较.

从表 1 可以看出,不同样品的重金属元素总量变化有差别,其中 Cu 、 Mn 变化较小, Ni 、 Cr 、 Zn 、 Pb 的变

化较大,根据南京土壤背景值进行对比^[5],Ni的个别样品含量超出背景值5倍,Cr、Zn、Pb分别超出2-3倍、2倍和1.5倍.玄武湖是城市浅水湖泊,在接收污染水体或进行工程建设时,其底泥更容易受到污染和影响,如在3[#]、4[#]样品采集点附近为中水入湖口,Ni、Cr含量高出于其他点很多;而由于受到人工种植施肥的影响,底泥的Zn含量较高.其整体数据缺乏规律性与玄武湖底泥的环境治理有一定的关系.

表1 底泥中重金属总含量(单位:mg/kg)

Tab. 1 The total contents of heavy metals in sediments from Lake Xuanwu

	Ni	Cu	Cr	Pb	Mn	Zn
1	45.5	25.0	91.4	37.5	684.6	132.6
2	31.0	23.1	72.1	36.3	574.5	139.1
3	52.3	26.1	103.7	41.7	797.5	140.7
4	164.4	28.4	217.9	29.3	595.4	185.1
5	122.2	31.8	163.5	31.1	540.8	149.9
6	29.5	22.9	70.1	35.6	527.6	148.1
7	46.4	29.5	106.3	38.3	561.2	165.3
8	30.8	23.8	79.7	33.7	581.6	169.5
9	52.2	27.1	114.1	42.7	529.2	186.5
10	27.5	27.0	75.0	37.3	564.2	151.7
11	44.0	23.0	100.2	31.9	583.8	158.9
12	39.3	25.3	106.3	33.8	491.4	134.5
背景值 ^[5]	35.0	32.2	59.0	24.8	511.0	76.8

表2 底泥中重金属不同形态的含量(单位:mg/kg)

Tab. 2 The contents of metal fractions in sediments from Lake Xuanwu

		可提取态	Fe/Mn 氧化态	有机物及硫化物结合态	残渣态
Ni	变化范围	2.99 - 6.06	1.34 - 5.28	7.86 - 18.77	9.24 - 132.16
	平均值	4.64	3.04	10.84	34.63
	变异系数(%)	19.09	35.24	28.99	110.39
Cu	变化范围	2.34 - 8.89	1.10 - 3.55	5.76 - 10.37	6.80 - 12.05
	平均值	5.69	1.87	8.17	8.47
Cr	变异系数(%)	34.23	45.85	21.44	18.51
	变化范围	0.74 - 5.11	0.20 - 4.24	4.96 - 18.73	45.25 - 195.49
	平均值	2.54	1.48	11.87	86.52
Pb	变异系数(%)	57.86	73.74	37.93	48.63
	变化范围	0.51 - 5.30	3.59 - 12.62	9.92 - 20.02	5.58 - 13.86
	平均值	4.09	7.85	13.27	7.85
Mn	变异系数(%)	31.05	34.4	23.11	27.75
	变化范围	103.97 - 204.80	17.16 - 104.81	10.26 - 82.63	64.80 - 168.08
	平均值	140.64	61.79	42.6	97.96
Zn	变异系数(%)	19.78	44.83	57.5	27.93
	变化范围	11.19 - 33.12	7.65 - 21.73	40.92 - 79.44	33.92 - 65.90
	平均值	22.57	14.35	57.64	48.48
	变异系数(%)	28.94	32.29	17.54	18.11

2.3 不同形态重金属的含量分布

相对而言,玄武湖地貌环境变化不大,四周都是交通干道或者人工公园. 由表2可以看出,各样品的金属含量分布虽然不均,但在区域上总体变化不大. 表2的数据显示,铁锰可氧化态的变化相对较大,这应该与玄武湖的浅水湖泊性质有关.

3 讨论

3.1 底泥中重金属的来源和成因分析

因子分析又称主分量分析,它是用降维的思想,把多指标转化为少数几个综合指标的多元统计方法^[6]. 根据各样点的重金属总量,采用因子分析的方法进行分析,可以了解玄武湖中底泥的金属污染状况.

表3 不同金属总量的相关性
Tab. 3 The correlation matrix between different metals

	Cu	Cr	Pb	Mn	Zn
Ni	0.646 **	0.979 **	-0.542 *	0.021	0.424
Cu		0.661 **	-0.075	-0.075	0.297
Cr			-0.500 *	-0.017	0.483 *
Pb				0.354	-0.078
Mn					-0.419

** 极显著 $p < 0.01$; * 显著 $0.01 < p < 0.05$

表3列出了金属重量之间的相关性. 由表3可以看出, Ni, Cr, Cu 显著相关,说明这三种金属受到人类活动的影响较小,而 Pb, Mn, Zn 与其他金属的相关性不好,说明这三种金属受人类活动影响较大. 因子分析的关键是利用相关系数矩阵求出相应的因子特征值和累积贡献值^[7,8]. 因子分析的结果表明,前3个因子已经提取了89.26%,大于85%的比例,满足因子提取的原则(表4). 因子分析的目的是将具有相近因子载荷的多个变量置于一个公因子之下.

从金属总量的角度来看,与第一因子相关性较好的金属是 Ni, Cr, Cu, Zn(表5). 由于玄武湖的补给水源是雨水和污水处理厂的中水,这些金属的来源可以理解为污水处理厂中水中残留以及化肥农药的流失;与第二因子相关性较好的金属是 Pb, Pb 的来源与大气沉降有很大关系,由于玄武湖四周都是交通干道,汽车尾气的排放使得湖水受 Pb 污染严重;与第三因子相关性较好的金属是 Mn, Mn 是种金属材料常见元素,这与工业废水的排入有关.

表4 特征值和累积贡献值
Tab. 4 Characteristic value and the accumulating contributing value

因子	旋转前			旋转后		
	总的特征值	占总变量的百分率(%)	累积贡献率(%)	总的特征值	占总变量的百分率(%)	累积贡献率(%)
1	3.05	50.90	50.89	2.70	45.01	45.01
2	1.29	20.65	71.36	1.33	22.19	67.19
3	0.95	15.90	87.26	1.20	20.07	87.26
4	0.62	10.35				
5	0.13	2.12				
6	0.02	0.28				

表5 旋转后因子与各金属间对应的结果

Tab.5 The corresponding results between the factors and the heavy metals after rotating

	因子1	因子2	因子3
Ni	0.819	-0.419	0.041
Cr	0.912	-0.363	-0.020
Cu	0.819	0.064	-0.045
Pb	-0.193	0.939	0.181
Mn	0.114	0.292	0.890
Zn	0.594	0.231	-0.613

表6 样本的主因子得分矩阵

Tab.6 The scores of primary factor for samples

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
F1	-0.42	-1.06	0.33	2.12	1.30	-1.11	0.51	-0.56	0.66	-0.39	-0.61	-0.78
F2	0.02	-0.29	1.2	-1.18	-1.09	-0.30	0.99	-0.04	1.99	0.49	-0.80	-0.98
F3	1.48	0.18	2.34	0.14	0.11	-0.53	-0.56	-0.63	-1.43	-0.28	-0.21	-0.39

由表6可以看出,4[#]、5[#]样品在F1因子上得分较高,其样品采集点在湖水补给口附近,底泥中含有的Ni、Cr、Cu含量比较高,并且5[#]样品采集点周围有花卉公司,药物园和情侣园等,使得在这两个样点的底泥Zn污染较重;3[#]、9[#]样品在F2因子上得分高,这两个样品采集点紧挨着南京火车站及长途汽车站,附近交通繁忙,汽车尾气排放量大,对湖水有重要影响;1[#]、3[#]样品在F3因子上得分较高,在这里Mn的含量较高。

综上所述,对12个样点进行因子分析后得到,玄武湖的东南湖区受污染情况相对较严重,中水的回流、火车站周围的交通和人工种植园都对东南湖有明显的环境效应;西北湖区在靠近长途汽车站区域受到Pb的污染较严重;而东北湖区和西南湖区受污染的情况较轻,底泥重金属对水体的危害较轻。

3.2 底泥的重金属形态及生物有效性分析

在酸可提取态中,金属离子被吸附或沉淀于碳酸钙的表面形成碳酸盐^[9]。Fe/Mn氧化物结合态的金属是较强的离子键结合,不易释放,金属被吸附或沉淀于Fe/Mn氧化物表面形成氢氧化物或碱式盐。有机物结合态是以重金属离子为中心离子,以有机质活性基团为配位体的结合生成难溶于水的物质^[9]。在图2中给出了六种金属在不同形态下所占的比例。

从图2可以看出,Ni和Cr的酸可提取态最低,其次是Zn、Cu和Pb,比例小于25%;而Mn很高,大部分样点的含量超过30%。金属的酸可提取态在中性和酸性条件下会释放出来,容易对环境造成影响。因此,在玄武湖,六种金属中,Mn的生物有效性最大,Pb和Zn也有很强的潜在生物危害性,Cu是生物必需的营养元素,具有生物累积效应,但因为湖水中Cu的金属总量并不高,所以Cu的潜在生物危害性较小,这一结果和其他研究结果基本符合^[10]。有研究表明^[11],Mn的可交换态和碳酸盐结合态含量较高是与其地球化学性质有关。在天然水体中,同其他金属离子相比,Mn易吸附在细颗粒表面,Mn离子化过程比Fe²⁺慢得多,当pH较高(8.5-10)时才产生沉淀。而玄武湖沉积物的pH在6.5左右,有相当一部分Mn主要是以还原态碳酸盐锰离子存在。Pb的氧化物含量很高,在还原条件下,有一部分的氧化物会释放出来,在底泥中以酸可提取态的形式存在。化肥农药的流失影响到湖中Zn的含量,所以在种植过程中需要控制化肥农药的流失。

在可氧化结合态中,Zn、Cu、Cr、Ni的含量均在10%以内,Mn在20%左右,Pb在25%左右。在国外的一些研究中^[12],Pb的可氧化结合态偏低,但是国内的研究表明,Pb的Fe/Mn氧化态含量比较高,这是由于我国南方土壤发育于玄武岩,铁锰氧化物高且具有很强的吸附Pb的性能^[13]。在环境中的Pb还来自于大气沉降,燃油的燃烧排放出含铅废气,含铅废气直接沉降在水面,Pb的比重大,很快沉降到湖泊底部。

Mn、Cr的有机物及硫化物结合态在10%以内,其他元素如Ni、Cu、Pb、Zn都在20%-30%。在有机物

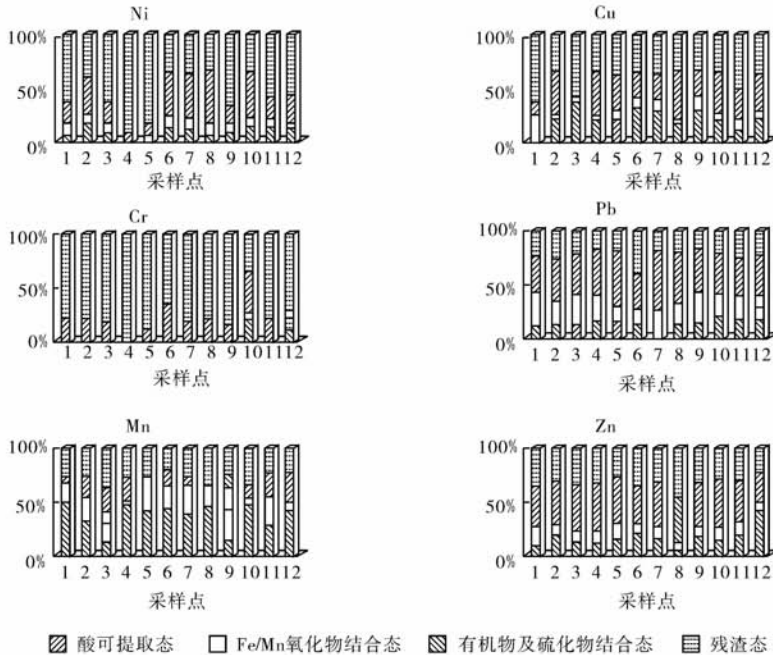


图2 重金属在玄武湖底泥中的各形态分布

Fig. 2 The distribution of metal fractions in surface sediments from Lake Xuanwu

及硫化物结合态金属含量较高,这一结果和其他研究相符^[10]。在自然界中,有机质对金属的结合能力要高出 Fe/Mn 氧化物对金属的结合能力,当金属以有机态或硫化物结合态形式存在于湖泊中后,金属很难释放,所以对环境的影响不大。

残渣态在环境中是最稳定的一种形态。从这次所获得的数据表明,残渣态在所测金属形态含量中比例最高。Ni、Cr 的含量甚至超过 60%,这与其他研究结果一致^[14]。

上述结果显示,玄武湖底泥中 Mn 酸可提取态最大,Mn 的主要来源是工业废水,如果不加强对排入湖水的工业废水的控制,当底泥中的金属富集到一定程度后可能会对湖泊生物造成危害。在湖泊里,底泥通常都是重金属的富集场所,所以我们需要关注酸溶解态比例较高的 Pb 和 Zn 的潜在生物危害性。而大气沉降对环境 Pb 的浓度影响在很多研究中得到证实,这个因素在城市内湖需要重点考虑,而对局部化肥农药流失的控制也很有必要。

4 结论

南京玄武湖底泥中 Ni 的个别样品含量超出背景值 5 倍,Cr、Zn、Pb 分别超出 2-3 倍、2 倍和 1.5 倍,已显示轻度污染,且东南湖大部分地区和西北湖靠近长途汽车站的地区是污染较严重的。Pb、Zn 的酸可提取态在所测金属含量形态中占有较高比例,其生物有效性较大,对玄武湖水体具有较大危害的。本文的结果还显示,人类的活动对城市内湖的影响很大,如汽车尾气的排放,化肥农药的流失,污水的排放都对环境造成影响。

致谢:野外采样和实验研究中得到了李晓晨博士、龚春生博士的帮助,在此深表感谢。

5 参考文献

- [1] 袁旭音. 中国湖泊污染状况的基本评价. 资源调查与环境, 2000, 21(2):128-136.
- [2] Sahuquillo A, Lopez-Sanchez J F, Rubio R. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 417:1-10.

- ca Acta*, 1999, **382**:317 - 327.
- [3] 方东, 许建华, 徐实. 生态工程治理玄武湖水污染效果的监测和评价. 环境监测管理与技术, 2001, **13**(6):36 - 38.
- [4] 孟凡德, 姜霞, 金相灿. 长江中下游湖泊沉积物理化性质研究. 环境科学研究, 2004, **17**(增刊): 24 - 29.
- [5] 中国科学院土壤背景值协作组. 北京和南京地区的土壤元素背景值. 土壤学报, 1979, **16**:319 - 328.
- [6] 汤瑞凉, 郎静. 因子分析法的应用研究——在资源和环境可持续发展综合评价中的应用. 资源开发与市场, 2004, **20**(6):414 - 415.
- [7] 吴静, 其木格, 于洪文. 应用 SPSS 软件包对我国环境污染的因子分析. 内蒙古统计, 2005, **5**: 36 - 39.
- [8] 卢纹岱主编. SPSS for Windows 统计分析. 北京: 电子工业出版社, 2002:230.
- [9] 冯素萍, 高连存, 叶新强. 河流底泥沉积物分子形态综合分析. 环境科学研究, 2003, **16**(3): 27 - 30.
- [10] 王海, 王春霞, 王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析. 环境化学, 2002, **21**(5):430 - 435.
- [11] 刘恩峰, 沈吉, 朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用. 环境科学研究, 2005, **18**(2):57 - 60.
- [12] Bilalia, L E, Rasmussenb P E, Halle G E M *et al.* Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**:1171 - 1181.
- [13] 罗金发, 孟维奇, 夏增禄. 土壤重金属(镉, 铅, 铜)化学形态的地理分异研究. 地理研究, 1998, **17**(3): 265 - 272.
- [14] Hlavay J, Polya'k K. Chemical speciation of elements in sediment samples collected at Lake Balaton. *Microchemical Journal*, 1998, **58**:281 - 290.