

环太湖河流沉积物重金属污染及其稳定度分析

卢少勇^{1,2}, 焦伟^{1,2}, 金相灿^{1*}, 远野¹, 张烨^{1,3}, 李光德²

(1. 中国环境科学研究院湖泊环境研究中心, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012; 2. 山东农业大学, 泰安 271000; 3. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:以16条环太湖主要进出河流为研究对象, 采用BCR三步连续提取法测定了其河口表层沉积物中Pb、Cd、Cu及Zn这4种重金属含量, 分析了其污染程度、分布特征和稳定度, 旨在为合理预防和治理太湖重金属污染提供依据。结果表明, 本次调查的16条环太湖河流河口的沉积物都受到不同程度的重金属污染, 4种重金属在大多数采样点的含量均超过临界效应浓度值(TEL); 诸河口表层沉积物中重金属可提取态含量分布有明显差异性: 北部河流 > 南部河流, 入湖河流 > 出湖河流; 4种重金属的稳定程度依次为: Cd < Zn < Pb < Cu, 因此相对于元素Pb和Cu, 元素Cd和Zn有更高的二次释放潜力及潜在生态危害。

关键词:太湖; 河口; 沉积物; 重金属污染; 稳定度

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2311-04

Heavy Metals Pollution and Its Stability Assessment of Sediments in Flowing Rivers Around Lake Taihu

LU Shao-yong¹, JIAO Wei^{1,2}, JIN Xiang-can¹, YUAN Ye¹, ZHANG Ye^{1,3}, LI Guang-de²

(1. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Shandong Agricultural University, Taian 271000, China; 3. Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: 16 main inflow and outflow rivers around Lake Taihu were chosen as the research object, and the concentrations and distribution of four heavy metals (Pb, Cd, Cu and Zn) in the surface sediments of these river estuaries were detected. The pollution extent and stability were analyzed by using three-step sequential extraction method (BCR method). Aim of this study is to control heavy metal pollution of Lake Taihu and provide the basic information. Based on the results, the monitored river estuaries all had been contaminated by different degrees, and four heavy metals' concentrations all exceeded the threshold effect level (TEL) at most sampling sites. A distinct spatial heterogeneity was found in extracted fractions of these heavy metals distribution: northern rivers > southern rivers, inflow rivers > outflow rivers. The Stability Assessment Code (SAC) for different metals varied in the descending order of Cd, Zn, Pb and Cu. Compared with Pb and Cu, Cd and Zn had a higher second release potential and ecological risk.

Key words: Lake Taihu; river estuaries; sediment; heavy metal pollution; stability assessment

水体沉积物中的重金属以不同结合态存在, 主要包括可交换态及碳酸盐结合态(弱酸溶解态)、Fe/Mn氧化物结合态(可还原态)、有机物及硫化物结合态(可氧化态)以及存在于矿物晶格中的残渣态, 其中前3种形态统称为可提取态^[1~3]。不同的形态表现出不同的物理化学稳定性、生物可利用性以及潜在生态毒性, 从而使重金属总量难以有效评价沉积物中重金属对生物的毒性效应^[4,5]。在沉积物中以弱酸溶解态存在的重金属, 由于其键合力微弱, 在中性和酸性条件下极易释放, 因而具有快速生物可利用性, 可采用沉积物中弱酸溶解态重金属占重金属总量的质量分数来评价沉积物中某种重金属的稳定程度^[5]。

太湖流域是我国著名的水网地区, 河道总长度 12×10^4 km, 平均每1 km²河道长度3.2 km, 在广大平原区构成网络状, 称为“江南水网”^[6]。近年来, 由

于经济迅速发展及人口剧增, 每年都会有大量生活污水和工农业废水未经处理直接或间接经河流排入湖中, 给太湖水体带来大量污染物, 排入湖区的污水中的重金属成分不断增加, 并在沉积物中积累, 使太湖生态环境质量日益恶化, 严重阻碍了区域可持续发展 and 人民生活质量的提高^[7]。

目前, 国内外关于太湖的重金属污染特征的研究较多, 但大都仅局限于湖体本身^[8~11], 尚缺乏与太湖生态环境密切相关的进出河流沉积物重金属污染特征的报道。本研究采用BCR (Community Bureau

收稿日期: 2009-11-27; 修订日期: 2010-03-05

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101, 2009ZX07101); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2005AA60101005); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2008CB418200)

作者简介: 卢少勇(1976~), 男, 副研究员, 主要研究方向为水污染防治与生态修复, E-mail: lushy2000@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jinxiangcan2004@163.com

of Reference) 三步连续提取法,测定了环太湖主要进出河流河口处沉积物中的重金属含量分布特征,评价了其暴露风险,旨在为合理预防和治理太湖重金属污染提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 采样点布置及样品采集

2008 年 11 月,实地考察环太湖的主要进、出湖河流,在其进出湖河口处用彼德森采泥器采集了 16 个表层沉积物样品(0~10 cm),分别取自蠡河、壬子港、武进港、百渎港、沙塘港、社渎港、八房港、夹浦港、长兴港、大钱港、濮湊、吴淞、三船路、胥口、吕浦港和浒光运河.采用麦哲伦 315 型定位仪进行导航定位,具体采样点位见图 1.

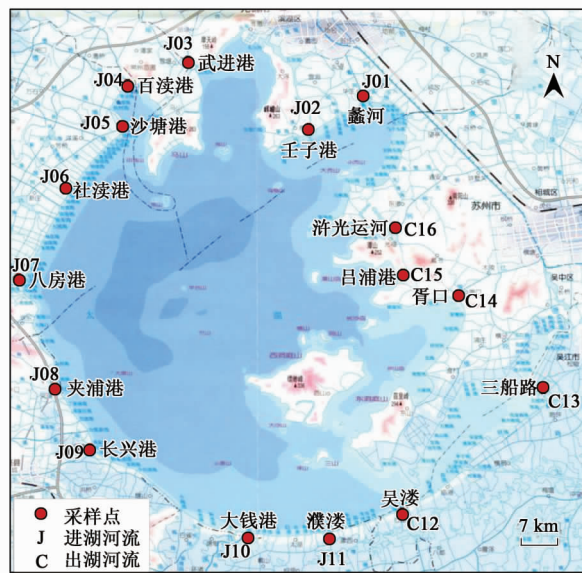


图 1 采样点地理位置示意

Fig. 1 Geographic position of sampling sites

1.2 样品处理与分析

沉积物中的重金属形态的提取采用 BCR 三步连续提取法,具体步骤如下.

(1)弱酸溶解态:称取风干样品 1 g 于 100 mL 聚乙烯离心管中,加入 20 mL 0.11 mol/L HOAc,室温下振荡 16 h,离心 20 min,过滤.

(2)可还原态:加 0.50 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (用 HNO_3 调节至 pH 1.5) 20 mL 于步骤 1 的残渣中,室温下振荡 16 h,离心、过滤.

(3)可氧化态:加 10 mL 30% H_2O_2 于步骤 2 的残渣中,为避免剧烈反应引起损失,混合物在低温下放置 1 h,然后在 $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴条件下蒸干,期间不时摇动;再加 10 mL 30% H_2O_2 ,操作步骤同上.蒸

干冷却后,加 25 mL 1.0 mol/L NH_4OAc (用 HOAc 调 pH 为 2.0),在室温下振荡 16 h,离心、过滤.

(4)残渣态:重金属总量减去前 3 种形态含量之和(可提取态)即为残渣态含量.

在重金属形态的提取过程中,重金属含量均用 AA370MC 型火焰原子吸收法测定.所测样品均设置 2 个平行样,测量分析的相对标准偏差均保持在 10% 以内,图 2 中数值以平均数 $\pm$ 标准差形式表示,所有分析结果均以沉积物干重计.

1.3 重金属污染及暴露风险评价体系

引用加拿大环境部在 1996 年利用生物效应数据库法设立的加拿大淡水沉积物重金属质量基准:临界效应浓度值(threshold effect level, TEL)和必然效应浓度值(probable effect level, PEL),来说明沉积物的重金属污染程度(表 1)^[12].生物效应数据库法是目前国际上被广泛接受的制定重金属质量基准的方法,其方法通过整理和分析大量的水体沉积物重金属含量及其生物效应数据,以确定沉积物中引起生物毒性与其它负面生物效应的重金属浓度阈值.美国佛罗里达、澳大利亚和新西兰等国家和地区也均用此法制定了近岸或海洋沉积物重金属质量基准,由于本研究对象为环太湖河流,为了使分析评价更符合实际,因此选用加拿大淡水沉积物重金属质量基准.对于重金属的稳定度分析,引用文献[5]的评价标准(表 2),其计算公式如下:

$$\text{SAC} = (c_e/c_t) \times 100\%$$

式中, SAC: 稳定度(%); c_e : 弱酸溶解态含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); c_t : 重金属总量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

表 1 沉积物中重金属含量导则^[12]/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Guidelines for metal concentrations in sediment/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

重金属	临界效应浓度值	必然效应浓度值
Pb	35	91
Cd	0.6	3.5
Cu	36	197
Zn	123	315

表 2 沉积物重金属稳定性评价标准^[5]

Table 2 Risk assessment code of heavy metals in sediment

SAC/%	<1	1~10	11~30	31~50	51~75
稳定度	极稳定	稳定	中等稳定	不稳定	极不稳定

2 结果与分析

2.1 表层沉积物中重金属含量

各采样点表层沉积物中重金属总量见图 2,并附加了临界效应浓度值 TEL 和必然效应浓度值

PEL 作为参考标准. 由图 2 可知, 本次调查的 16 条环太湖河流河口的沉积物都受到不同程度的重金属污染, 4 种重金属在大多数采样点的含量均超过临界效应浓度值 (TEL). Pb 含量的平均值为 $53.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过临界效应浓度值 ($35.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 其中最高值位于 16 号点位 ($100.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 最低值位于 5 号点位 ($26.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Cd 含量的平均值为 $3.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过临界效应浓度值 ($0.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 接近必然效应浓度值 ($3.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),

其中最高值位于 7 号点位 ($5.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 最低值位于 15 号点位 ($1.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Cu 含量的平均值为 $58.99 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过临界效应浓度值 ($36.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 其中最高值位于 4 号点位 ($195.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 最低值位于 5 号点位 ($18.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Zn 含量的平均值为 $166.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过临界效应浓度值 ($123.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 其中最高值位于 14 号点位 ($321.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 最低值位于 5 号点位 ($54.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

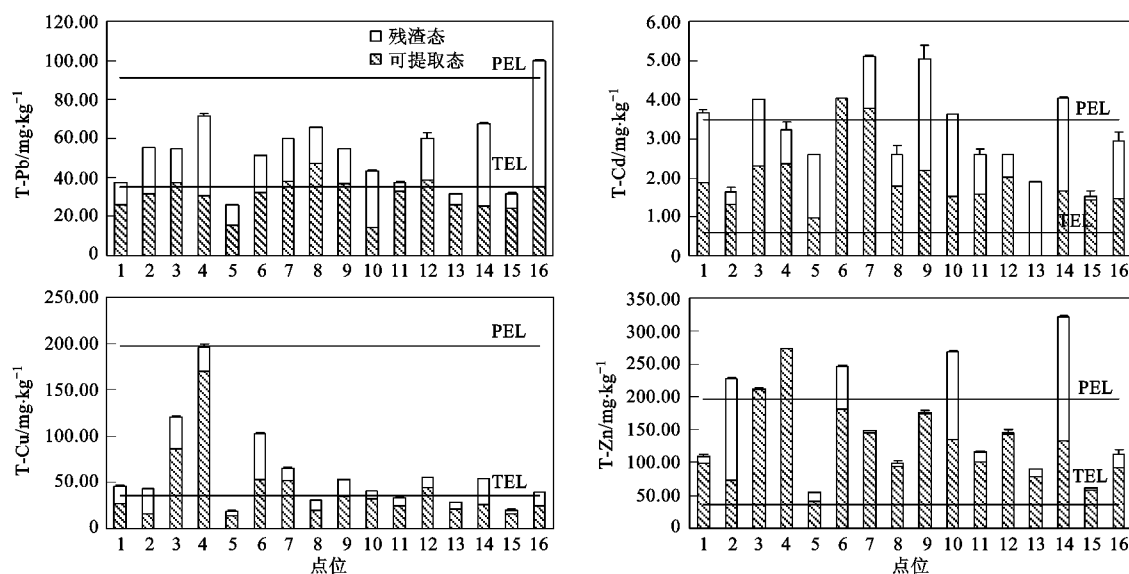


图 2 各采样点表层沉积物重金属总量

Fig. 2 Total contents of heavy metals in surface sediments at sampling sites

由重金属含量分析可知, 环太湖诸河口的表层沉积物中的重金属总量空间分布特征不太明显, 但重金属可提取态的含量分布则具有明显的差异性, 即北部河流高于南部河流, 入湖河流高于出湖河流.

2.2 重金属稳定度分析

各采样点沉积物中重金属稳定度 (SAC) 的分析结果如图 3 所示. 由图 3 可知, 4 种重金属之间的稳定度差异较大, 对于每一种指定的重金属, 其稳定度的空间分布差异也较大. 元素 Cu 的稳定度最强, 大部分样点处于稳定水平, 其次是 Pb, 大部分样点处于中等稳定水平, 而 Zn 和 Cd 的稳定度最弱, 尤其是 Zn, 在 6 号点位甚至达到了极不稳定水平.

采样点 5 号和 14 号处的沉积物中的重金属稳定度很高, 而且各重金属之间没有显著的差别. 其原因可能是 5 号点位位于沙塘港大桥下, 在建桥时有建设用土落入河中, 导致此处的原状沉积物被污染程度很低的土壤所覆盖, 使得重金属暴露风险很低, 同时表层沉积物中的 4 种重金属在此点都具有较低的

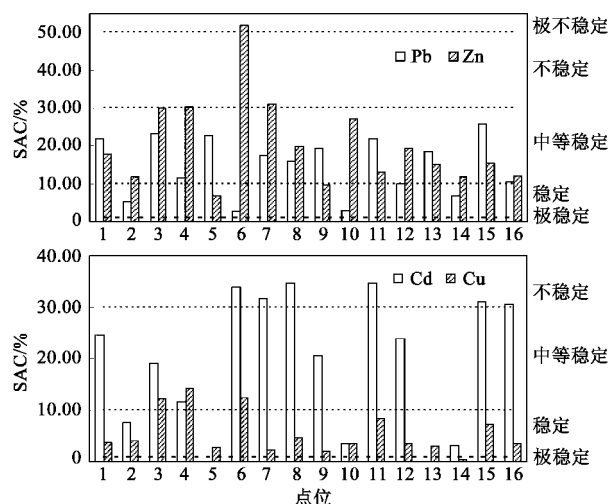


图 3 各采样点沉积物重金属稳定度分析

Fig. 3 Stability assessment values of heavy metals in surface sediments at sampling sites

含量, 这也从另一方面证明了以上推测. 而 14 号点位位于胥口水利枢纽大坝附近, 由于大坝常处于关

闭状态,使得此处的沉积物受到的扰动影响较小,所以此点的沉积物虽然重金属的含量较高,但迁移扩散能力较低。

3 讨论

本次调查的 16 条环太湖河流河口受到了不同程度的重金属污染,4 种重金属在大多数采样点的含量均超过临界效应浓度值(TEL)。虽然表层沉积物中重金属总量空间分布特征不太明显,但可提取态含量分布有明显差异性。由于可提取态重金属主要叠加在受人为污染较严重的沉积物次生相中,因此在相同的地质背景下可提取态重金属的空间分布特征主要由不同区域的污染程度差异引起^[13]。根据区域内各点位所处的地理位置,重金属污染强度总体上呈现如下 H₁:北部河流 > 南部河流,这可能与太湖北部沿岸存在较多的电子电镀以及化工等行业有关,从河流出入湖的情况来看, H₂ 呈现入湖河流 > 出湖河流,可能是因为随河流进入湖中的重金属通过絮凝或沉淀作用,大部分迅速由水相转入固相。

除 5 号和 14 号点位外,其余各采样点弱酸溶解态 Cd 和 Zn 的含量明显高于 Pb 和 Cu,4 种重金属的稳定程度由低到高排序依次为: Cd < Zn < Pb < Cu。由于弱酸溶解态主要是可交换态和碳酸盐结合态,以活性吸附形式存在于水体沉积物中,其在中性和酸性条件下极易释放^[14],因此相对于元素 Pb 和 Cu, Cd 和 Zn 更易二次释放及更具潜在生态危害。

4 结论

(1)本次调查的 16 条环太湖河流河口受到不同程度的重金属污染,4 种重金属在大多数采样点含量均超过临界效应浓度值(TEL)。

(2)虽然表层沉积物中的重金属总量的空间分布特征不太明显,但可提取态含量的分布的差异性明显。由于可提取态重金属主要叠加在受人为污染较重的沉积物次生相中,因此在相同地质背景下可提取态重金属的空间分布特征主要由不同区域的污染程度差异引起,重金属污染强度的总体 H₁ 为:北部河流 > 南部河流,入湖河流 > 出湖河流。

(3)4 种重金属的稳定程度依次为: Cd < Zn < Pb < Cu。由于弱酸溶解态主要是可交换态和碳酸盐结合态,以活性吸附形式存在于水体沉积物中,其在中性和酸性条件下极易释放,因此相对于元素 Pb 和 Cu, Cd 和 Zn 的二次释放潜力及潜在生态危害更高。

参考文献:

- [1] 李仁英,杨浩,王丽,等. 滇池沉积物中重金属的形态分布特征[J]. 土壤, 2008, **40**(2): 264-268.
- [2] 冯素萍,鞠莉,沈永,等. 沉积物中重金属形态分析方法研究进展[J]. 化学分析计量, 2006, **15**(4): 72-74.
- [3] 刘恩峰,沈吉,杨丽原,等. 南四湖及主要入湖河流表层沉积物重金属形态组成及污染研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(6): 1377-1383.
- [4] Kwon Y T, Lee C W. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation [J]. Microchemical Journal, 2001, **70**: 255-264.
- [5] Singh K P, Mohan D, Singh V 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.
- [6] 顾征帆,吴蔚. 太湖底泥中重金属污染现状调查及评价[J]. 甘肃科技, 2005, **21**(12): 21-23.
- [7] 黄顺生,范迪富,陈宝,等. 太湖北部沉积物重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 江苏地质, 2005, **29**(1): 43-45.
- [8] 王海,王春霞,王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2002, **21**(5): 430-435.
- [9] 刘恩峰,沈杰,朱育新,等. 太湖表层沉积物重金属元素的来源分析[J]. 湖泊科学, 2004, **16**(2): 113-118.
- [10] 池俏俏,朱广伟. 太湖梅梁湾水体悬浮颗粒物中重金属的含量[J]. 环境化学, 2005, **24**(5): 582-585.
- [11] 千娜,金章东,姚拓. 太湖梅梁湾沉积物中重金属的赋存相态及其对污染历史的示踪[J]. 湖泊科学, 2007, **19**(4): 397-406.
- [12] Smith S L. The development and implementation of Canadian sediment quality guidelines. Development and progress in sediment quality assessment: rational, challenge, techniques & strategies[M]. Amsterdam: SPB Academic Publishing, 1996, 233-249.
- [13] Chen W, Qian G R, Chui P C, *et al.* Speciation of heavy metals in surface sediments from Suzhou Creek[J]. Journal of Shanghai University (English Edition), 2007, **11**(4): 415-425.
- [14] 于瑞莲,胡恭任. 泉州湾沉积物重金属形态特征及生态风险[J]. 华侨大学学报, 2008, **29**(3): 419-423.