

南京市典型水域沉积物中重金属形态分布特征

吴丽娟,任兰,陆喜红,胡恩宇,杨丽莉
(江苏省南京环境监测中心,江苏 南京 210013)

摘要:采用顺序提取的方法对南京市典型河流和湖泊水域的沉积物进行重金属化学形态研究,分析了Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Cr 6种重金属元素在不同水体沉积物中各个形态赋存的含量分布特征。结果表明,6种元素生物有效性排序为:Cd>Pb>Zn>Cu>Ni>Cr,其中Cd和Pb以弱酸提取态和可还原态为主要存在形态,其不仅会对上覆水体产生二次污染,对水生动植物也具有较强的危害性。另外,通过结果间接反映出受人类生产生活影响大的水体,受污染的程度更高,各种金属元素赋存的形态也更易迁移转化,在环境治理方面更应受到重视。

关键字:沉积物;重金属;化学形态;长江;秦淮河;玄武湖;固城湖

中图分类号:X522 文献标志码:B 文章编号:1674-6732(2018)05-0048-04

Research on the Chemical Speciation of Heavy Metals in Sediments of Typical Waters in Nanjing City

WU Li-juan, REN Lan, LU Xi-hong, HU En-yu, YANG Li-li
(Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: Heavy metals sequential extraction was applied to examine the spatial occurrence characteristics of Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr in sediments of rivers or lakes in Nanjing. The results showed the bioavailability of 6 heavy metals ranked as follow: Cd > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr. Cd and Pb exist mainly in reducible state and acid soluble state, and they not only produce secondary pollution on the overlaying water but also have higher risk to aquatic organisms. Moreover, the more human production and living activities affect the water environments, the higher degree of pollution appears, and the migration and transformation of specification of heavy metals become more easily, which should be paid more attention.

Key words: Sediment; Heavy metals; Chemical speciation; Changjiang; Qinhuai River; Xuanwu Lake; Gucheng Lake

在水环境中,沉积物是重金属元素输入其中的主要承载者,是水体中重金属的主要富集地。重金属很难被生物降解,且进入水体沉积物中的重金属往往通过生物富集和放大作用对人体和生态系统构成直接和间接威胁。因此,水体沉积物中的重金属引起的环境污染问题日益受到关注^[1]。

水体沉积物中重金属总量分析可以提供沉积物受污染的状况,但不能真实反映其潜在的生态危害性^[2]。不同赋存形态的重金属环境行为和生态效应也不同^[3],水体沉积物中重金属的迁移转化、毒性及其潜在环境危害更大程度上取决于其赋存形态^[4-5]。

现以南京市不同类型水域为研究对象^[6-7],通过对沉积物进行Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Cr 6种重金属元素的形态分步提取及分析,了解其在环境介质中的累积效应及之间的迁移转化。

1 研究方法

1.1 研究区域概况

长南京段上起江宁区和尚港、下迄栖霞区大道河口,全长98 km,江面宽阔,一般都在2 000 m以上,水深超过15 m,水流较平缓,两岸工厂林立,支流众多,水运繁忙,在为南京市提供生活和工业用水的同时,也接纳着来自全市的工业废水和城市的生活污水。

秦淮河是长江下游右岸的支流,全长110 km,有16条重要的支流,流域内水流落差较大。由南源溧水河和北源句容河汇合成秦淮河干流,由东向西横贯南京主城,南部从西水关流出,注入长江,秦

收稿日期:2018-06-08;修订日期:2018-06-14

基金项目:南京市环境保护局基金资助项目(201606)

作者简介:吴丽娟(1985—),女,工程师,硕士,主要从事环境监测分析工作。

淮河大部分在南京市境内,是其最大的地区性河流。

玄武湖是江南地区最大的城内公园,湖岸呈菱形,周长约 15 km,占地面積 502 hm²,水面积约 378 hm²,属于浅水湖泊,湖底质较厚,平均达 70 cm,以细粒黏土为主,主要入湖沟渠有 7 条,主要功能为观赏性湖泊。

固城湖位于南京市高淳区,是水阳江下游一座天然滞蓄山洪的调节湖,最大深度 12 m,平均深度 7 m,容积达 4.6 亿 m³,属典型的草型湖,主要功能以集中式饮用水源供给和水产养殖为主。

选择以流动水体为代表的动态河流水域和以湖泊为代表的静态水域作为研究区域。河流区域选择长江和秦淮河流域;湖泊水域选择玄武湖和固城湖。

长江水域,选择了 3 个长江断面,江宁河口、九乡河口和三江口,分别代表了长江入南京处、长江南京段近江北化工园处和长江出南京处;秦淮河水域沿秦淮河干流由东至西,选择了七桥瓮、文德桥和三汊河口,代表了秦淮河入南京、秦淮河主城区段和秦淮河入江口;玄武湖水域对湖泊进行划分,选择了东南湖和西北湖,代表了整个湖泊水域,此外再另加一个武庙闸,代表玄武湖的出水口;固城湖水域根据湖泊的特点,分为大和小湖区采样,此外,由于固城湖为饮用水源地,再补加取水口点位。

1.2 主要试剂与仪器

盐酸(1.19×10^6 mg/L,优级纯);硝酸(1.40×10^6 mg/L,优级纯);氢氟酸(1.13×10^6 mg/L,优级纯);高氯酸(1.67×10^6 mg/L,优级纯);硝酸(1+7);乙酸溶液[$c(\text{HAc}) = 0.11 \text{ mol/L}$]:在 1 L 聚乙烯容量瓶中加入约 0.5 L 水,移取 25.00 mL 乙酸,用水稀释至刻度,摇匀;移取配制好的溶液 250 mL 于 1 L 聚乙烯容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;盐酸羟胺溶液[$c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 0.50 \text{ mol/L}$]:准确称取 34.75 g 盐酸羟胺置于烧杯中,加入约 400 mL 水溶解,溶解后移入 1 L 聚乙烯容量瓶中,加 25.00 mL 硝酸(1+7),用水稀释至刻度,摇匀,新鲜配制;过氧化氢溶液(H₂O₂):用硝酸调节过氧化氢溶液酸度为 pH 值为 2~3,摇匀;乙酸铵溶液[$c(\text{NH}_4\text{Ac}) = 1.000 \text{ mol/L}$]:准确称取 77.08 g 乙酸铵置于烧杯中,加入约 800 mL 水溶解,溶解后移入 1 L 聚乙烯容量瓶中,用硝酸调节 pH 值至 2.0,用水稀释至刻度,摇匀。

具盖聚乙烯离心杯(100 mL);往复式自动振

荡器;离心机(离心力 > 4 500 g);可调式电热恒温水浴锅;7700 电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦公司);电感耦合等离子体光谱仪(赛默飞世尔公司)。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品预处理

将采集的土壤样品在风干盘摊成 2~3 cm 的薄层,适时地压碎、翻动并拣出其中的沙砾、碎石和植物残体;经风干(自然风干或冷冻干燥)后,将样品压碎混匀,用四分法取样;用木棒研压,通过 20 目尼龙筛,混匀;用玛瑙研钵将通过 20 目筛的土壤研磨至全部通过超过 100 目尼龙筛(约 100 g),混匀后备用^[8]。

1.3.2 提取步骤

为了保证数据可靠有可比性,提取步骤按照文献[9]进行,并用标准土壤样品进行比对。

2 结果与讨论

2.1 河流水域沉积物各元素形态分布

河流水域重金属元素各形态质量比见表 1(变异系数表示为:%)。由表 1 可见,各个形态中除了残渣态以外,6 种重金属元素质量比秦淮河点位几乎都高于长江点位,加和的总量也是秦淮河偏高;从各个形态的变异系数也可以看出,秦淮河的变异与离散程度都比长江要强,可见秦淮河受人类生产生活的影响更大,由于长江水量丰富,有着较强的自净能力,即使是有工业和人类活动所带来的影响也没有秦淮河这样的内城河流那么明显。

2.2 湖泊水域沉积物各元素形态分布

湖泊水域重金属元素各形态质量比见表 2。由表 2 可见,残渣态中玄武湖和固城湖各金属元素质量比相当,主要差别集中在前 3 种形态,玄武湖的各元素赋存形态均大于固城湖,其原因是固城湖位于城郊,是饮用水源地所以受到的保护力度更大,受人类生产活动的影响就比较小,玄武湖位于市区,周边多条沟渠入湖,接纳城市污水,自净能力本就不高,所以受污染的程度也比固城湖要大。但是从各个元素化学形态的变异系数可以看出,两湖的变异性与离散程度差别并不十分明显,表现为中等程度的变异。

就某些元素与其形态而言,固城湖的变异系数甚至程度更强一些,说明这些元素受到了人类活动的潜在影响。

2.3 各元素形态分布特征^[10-14]

在上述研究水域,根据江苏省南京环境监测中心每月对该领域水质的持续监测分析结果来看,水体目标重金属的平均值中,Cu、Zn 和 Ni 元素有检出,检出值为 0.1~10 μg/L,Pb、Cd 和 Cr 元素未检出,检出限参照《水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)。整体来看,水

质状况良好,符合地表水环境质量标准中 I 类水的标准,但沉积物中的重金属元素具有累积效应,经过长时间的富集或环境发生酸化时,依然有可能对环境构成风险。

不同水域沉积物各元素不同形态赋存分布的比例差别不大,所以合并在一起讨论,各元素化学形态占比见表 3。

表 3 各元素化学形态占比^①

元素	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
水溶态	0.83 ± 0.30	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.04	0.18 ± 0.06	0.08 ± 0.05
弱酸提取态	7.61 ± 3.35	20.49 ± 12.6	0.75 ± 0.44	71.01 ± 14.6	5.99 ± 2.54
可还原态	43.26 ± 6.21	26.96 ± 5.89	63.25 ± 6.92	6.44 ± 5.34	8.43 ± 1.86
可氧化态	37.53 ± 5.72	28.26 ± 7.19	18.05 ± 3.17	8.05 ± 6.68	36.52 ± 5.11
残渣态	10.77 ± 4.41	24.26 ± 8.81	17.93 ± 7.82	14.32 ± 4.76	48.98 ± 5.78

①均值 ± 标准差。

由表 3 可见,水溶态金属元素占比较低,均 <1%,表明中性条件下,各元素的释放能力较弱。弱酸提取态代表当环境条件变酸时,能释放到环境中的金属元素,活性很大,对环境的危害最大。6 种元素中,Cd 元素占比最大,超过了总量的 70% 以上,表明在沉积物中,Cd 具有比较大的环境风险,极易被生物所利用,进入食物链,另外,和水体的二次交换,也会造成水质的污染。其次是 Zn、Cu,分别在 25% 和 10% 左右,说明其对环境变化非常敏感,极易释放,较低的 pH 值很容易使碳酸盐所吸附结合的重金属元素解析出来,对环境造成影响。Ni、Pb 和 Cr 3 种元素占比较小。

盐酸羟胺提取态主要是铁锰氧化物的结合态,专属的吸附作用较强,对电位较敏感,当氧化还原电位发生变化时,这部分金属也会被释放出来进入溶液,或者与有机基团结合进入另一种形态,有较强的潜在生物有效性。这一形态中,Pb 占比最高,达到了 60%,其次是 Cu 占 40%,Zn 占 20%,这部分的重金属元素会被铁锰氧化物以吸附或共沉淀的方式从环境中截留下来,但在厌氧的条件下不稳定又会被释放出来。

醋酸铵提取态主要是以络合等作用与土壤中各种类型的有机质结合的重金属,如存在于活生物体、动植物残体、腐殖酸等中的重金属,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,该形态相对来说比较稳定。但当微生物含量较高,有机质发生分解后,这部分赋存的金属元素也会进入上覆水体中或者被水生

动植物吸收。占比最高的元素为 Cu、Zn 和 Ni,大约 30%,Pb、Cd 和 Cr 大约 15%。

残渣态指主要赋存于原生矿和次生矿的矿物晶格中的重金属形态,具有极高的稳定性,对沉积物重金属的迁移和生物可利用性贡献不大,Cr 元素在残渣态中所占比例最高 80% 都赋存于其中,Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ) 之间会因为沉积物的 pH 值、氧化还原电位的变化而相互转化,Cr 进入沉积物后,很快就会被吸附固定,难以迁移。

3 结论

内城的河流和湖泊因为受到人类生产生活的影响,沉积物受重金属污染程度明显增大,这些河流和湖泊都隶属于长江水系,最后都会汇入长江,其污染程度也会间接地对长江水体和沉积物产生二次污染。另外,从各元素在沉积物中赋存的形态来看,生物有效性排序为:Cd > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr,尤其是 Cd 和 Pb,基本都是处于不稳定的状态,释放到水体中不仅上覆水体被污染,而且被水生生物吸收利用的可能性很大,对生态环境也具有较大的潜在危害。

[参考文献]

- [1] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,2000:229.
- [2] SINGH K P, MOHAN D, SINGH V K, et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments tributary of the Ganges, India[J]. Journal of Hydrology, 2005, 312:14-27.

(下转第 55 页)

积,其中挥发酚和氰化物标准样品稀释后体积均达到 1L 能够满足实际分析需求。五日生化需氧量、高锰酸盐指数标准样品稀释后体积都是 250 mL,五日生化需氧量的标准样品浓度水平较高,可稀释后再分析,而高锰酸盐指数标准样品浓度水平普遍较低,取样体积是 100 mL,最多可供分析两次,不能满足实验室标准样品同步对照分析需求。

2.3 标准样品信息管理相对滞后

国家地表水环境质量监测网考核断面样品采集保存与交接管理系统、实验室信息管理系统都是动态更新的数字化管理系统,随着生态环境保护工作的深入开展,环境监测行业对标准样品的需求量不断增加。环境标准样品历经近 40 年,由最初的 80 项发展到近 1 000 项,但实际工作中仍存在标准样品供需不均衡且与现行各领域动态信息管理脱节的问题。在互联网 + 技术综合发展的今天,现有环境标准样品的信息输出过于单一,对环境标准样品来源、使用及供需信息管理相对滞后,网络平台基于人工服务主导的运行模式已不能适应高效运转的市场需求。

3 建议

(1)根据国家网地表水中环境污染物含量,逐步补充相应较低浓度水平的标准样品以提高质量控制的可靠性;(2)按照标准样品的分析消耗量,适当增加高锰酸盐指数项目原样体积 30~50 mL 或扩大其标准样品原样稀释倍数至 100 倍,以满足多次分析需求;(3)建立环境标准样品使用信息共

享平台并逐步纳入国家地表水环境质量监测网信息管理系统。利用互联网 + 技术,综合开发更加便捷的标准样品管理 App 技术应用,提升环境标准样品的应用效能,为有效提高水环境监测数据质量提供技术保障。

[参考文献]

- [1] 荆新艳,李萍,杨学林,等. 国内标准物质概况及重点领域发展现状[J]. 化学分析计量,2017,26(6):120~124.
- [2] 张琴. 基层环境监测机构对环境标准样品的管理与使用[J]. 化学设计通讯,2017,43(5):208~209.
- [3] 孙自杰,刘涛,田洪海. 环境标准样品发展现状及对策建议[J]. 化学试剂,2015,37(10):951~956.
- [4] 房丽萍,杨刚,田文,等. 借鉴欧美经验完善我国 VOCs 水环境标准体系[J]. 环境保护,2015,43(16):49~52.
- [5] 王伟,房丽萍,刘海萍,等. 国内外有机环境标准物质/样品体系发展状况[J]. 环境保护,2014,22(4):27~28.
- [6] 王清君,孙磊,刘峰,等. 标准物质的发展和挑战与数字化新形式使用和管理探讨[J]. 中国药学杂志,2016,51(18):1537~1544.
- [7] 环境保护部办公厅. 关于开展国家地表水环境质量监测网采测分离工作的通知(环办监测〔2017〕76 号)[Z]. 2017.
- [8] 环境保护部环境监测司,中国环境监测总站. 国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2017:178~184.
- [9] 魏霞. 正确使用标准物质/标准品[J]. 化学分析计量,2014,23(3):85~88.
- [10] 环境保护部. 水质 叶绿素 a 的测定 分光光度法:HJ 897—2017[S]. 北京:中国环境科学出版社,2017.
- [11] 冯克然,项新华,宋钰,等. 实验室认可对食品检验实验室能力要求的框架分析[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(7):1711~1717.

(上接第 51 页)

- [3] FAN W H, WANG W X, CHEN J S, et al. Cu, Ni, and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of northern China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 44: 816~832.
- [4] AKCAY H, OGUZ A, KARAPIRE. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyuk Menderes and Gediz river sediments [J]. Water research, 2003, 37: 813~822.
- [5] FARKAS A, ERRATICO C, VIGANO L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po[J]. Chemosphere, 2007, 68: 761~768.
- [6] 贾振邦,赵智杰,杨小毛. 洋浦河、茅洲河和东宝河沉积物重金属的污染及评价[J]. 环境化学, 2001, 20(3): 212~219.
- [7] 李梁,胡小贞,刘聘婷,等. 滇池外海底泥重金属污染分布特征及其风险评价[J]. 中国环境科学, 2010, 60(1): 46~51.
- [8] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2004.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.

土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序 : GB/T 25282—2010[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.

- [10] 王亚平,王岚,许春雪,等. pH 对长江下游沉积物中重金属元素 Cd, Pb 释放行为的影响[J]. 地质通报, 2012, 31(4): 594~600.
- [11] 周怀东,袁浩,王雨春,等. 长江水系沉积物中重金属的赋存形态[J]. 环境化学, 2008, 27(4): 515~519.
- [12] 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.
- [13] 罗燕,秦延文,张雷,等. 大伙房水库沉积物重金属形态分析及污染特征[J]. 环境科学研究, 2011, 24(12): 1370~1377.
- [14] 乔敏敏,季宏兵,朱先芳,等. 密云水库入库河流沉积物中重金属形态分析及风险评价[J]. 环境科学学报, 2013, 33(12): 3324~3333.

栏目编辑 李文峻 周立平