

典型城市污染水体底泥中重金属形态分布和相关性

方盛荣², 徐颖^{1, 2*}, 魏晓云², 路景玲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, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098

摘要: 采用 Tessier 五步连续提取法, 研究了南京市莫愁湖、玄武湖、秦淮河 13 个底泥样品中的重金属的形态分布情况, 分析了重金属浸出量与各形态间的相关性及有机质与有机结合态的相关性, 并通过红外谱图分析了有机质与重金属结合的机理。结果表明: 底泥中 Pb, Cu, Zn, Ni, Cr 主要以有机结合态和残渣态存在, 两种形态的含量占总量 70% 以上, Zn 和 Cd 的可交换态和碳酸盐结合态含量相对较高, Zn 约占 20%, Cd 约占 30%; Zn, Cu, Cd, Ni, Cr 的浸出量均与可交换离子态呈现显著的相关性, 因此可通过减小可交换离子态含量控制底泥重金属污染的风险性; 研究还表明, 有机质与有机结合态呈现显著的正相关, 因此增加底泥中有机质含量有助于重金属向有机结合态转化, 有机质与重金属的结合主要是由于其中一些官能团和重金属形成稳定的络合物。

关键词: 底泥; 重金属形态; 浸出量; 相关性

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 06-2066-05

随着经济的快速发展和人口的逐年增长, 工业废水及生活污水带来的环境问题日益严重, 城市河道污染也在逐步加剧。底泥作为水体生态环境的重要组成部分, 在水体环境中具有特殊的重要性。一方面, 底泥可以吸附水体中的污染物, 降低水质污染程度, 一旦条件发生变化, 污染物会重新释放出来, 影响上覆水体的水质; 另一方面, 底泥又是底栖生物的主要生活场所和食物来源, 其中的污染物质可直接或间接地对水生生物产生致毒致害作用, 并通过生物富集、食物链放大等过程进一步影响陆地生物和人类^[1-2]。因此, 弄清底泥中污染物质的迁移转化规律对水体生态系统有非常重要的意义。

底泥中重金属污染问题是全世界环境研究人员长期关注的问题之一, 重金属的生物有效性及潜在迁移性不仅与其总量有关, 更大程度上由其在环境介质中的赋存形态所决定。因此, 研究重金属的形态分布可以提供更为详细的重金属元素潜在迁移性和生物可利用性的信息。国内外对于底泥重金属形态和浸出量的研究进行了大量的实验^[3-5, 7], 但是对于各种形态与浸出量的相关性以及有机质和有机结合态的相关性研究鲜有报道。本文分析了典型城市底泥中重金属的形态分布特征, 并对重金属的存在形态和浸出量以及有机质含量与浸出性进行了相关性研究, 通过红外谱图分析了有机质与重金属结合的机理。

1 材料与方法

1.1 样品采集及预处理

底泥样品取自南京市秦淮河 (S1-S2)、莫愁湖 (S3-S11)、玄武湖 (S12-S13)。采集后的污泥样品经风干、磨碎, 过 100 目尼龙筛后, 装入玻璃瓶贴上标签置于阴凉干燥处待测。

1.2 试验分析方法

试验仪器: AnkeTDL-40B 型离心机(上海安亭仪器厂); SHZ-B 型水浴恒温振荡器(上海跃进医疗器械厂); TAS-986 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); FTIR-8400s 型红外分光光度计(日本岛津公司)。

1.2.1 重金属的形态提取方法

对于污泥中的重金属形态分析, 我国大多研究者采用 Tessier 五步法^[8]。Tessier 五步法提取方法如下:

可交换的离子态 (F1): 准确称取干污泥 0.5 g, 置于 20 mL 离心管中, 加入 8 mL 1.0 mol·L⁻¹ MgCl₂ (pH = 7.0), (22±3)°C 下振荡 1 h, 离心 20 min (3 000 r·min⁻¹), 移出上清液供分析;

碳酸盐结合态 (F2): 上述残留泥样水洗后加入 1 mol·L⁻¹ NaAc (pH = 5.0, 用 HAc 调节) 8 mL, 室温振荡 6 h, 离心 20 min (3 000 r·min⁻¹), 收集上清液供分析;

铁锰氧化物结合态 (F3): 残留泥样水洗后加入 8 mL 0.04 mol/L NH₄Cl, 96 °C 条件下保持 6 h, 途中振荡数次, 离心 (3 000 r·min⁻¹), 收集上清液供分析;

有机结合态 (F4): 残留泥样水洗后加入 8 mL 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃, 5 mL 30% H₂O₂ (pH 2.0 用硝酸调节), 85 °C 条件下间歇振荡 4 h, 再加入 2 mL 3.2 mol·L⁻¹ NH₄Ac, 振荡 30 min, 离心收集上清液;

残渣态 (F5): 将残留泥样洗入烧杯中, 加入 1 mL 浓 HNO₃, 电热板加热至近干, 共进行 4 次。用 1+1 HNO₃ 温热溶解, 过滤, 对滤液进行分析。

1.2.2 底泥中重金属的浸出试验方法

污泥样品中重金属的浸出采用 GB 5086.2—1997《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》。称取固体样品,

作者简介: 方盛荣 (1984 年生), 男, 硕士研究生, 从事污染物迁移转化方面的研究。

*通讯作者: 徐颖, E-mail: xyhohai@163.com

收稿日期: 2009-09-11

置于浸出容器中，以固液比(mL·g⁻¹)10:1的比例加入浸取液，浸取液为去离子水(pH值为6.7±0.2)，振荡器转速为(30±2) r·min⁻¹，在室温下振荡浸取8 h，静止16 h后取下。在预先安装好滤膜(0.45 μm)的过滤装置上过滤，收集全部滤液即为浸出液，摇匀后供分析测试用。

试验所用试剂均为优级纯，试验的每个样品设置3个平行样，试验结果以平均值表示。

1.2.3 底泥中有机质的测定方法

底泥中有机质的测定采用低温外热重铬酸钾氧化—比色法。

1.2.4 底泥的红外光谱分析

选取底泥样品S3点的底泥，一部分自然风干，另一部分分别加入CuCl₂·2H₂O、ZnSO₄·7H₂O、Pb(NO₃)₂及CdCl₂·2.5H₂O的水溶液，使底泥中Cu、Zn、Pb的含量均为3 200 mg·kg⁻¹，Cd的含量为400 mg·kg⁻¹。加入药剂后熟化4 d，然后自然风干。风干后泥样磨碎过100目筛。分别取少量用KBr为介质压片，压片后进行红外光谱分析。

2 结果与分析

2.1 重金属形态分析

根据Tessier连续提取法，底泥中的重金属分成可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机质及硫化物结合态(F4)和不可提取的残渣晶格态(F5)。其中，可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态为不稳定态，其较易被生物利用，通常称为有效态，有机结合态和残渣态为稳定态。由图1中(a)~(f)可以看出底泥中Pb、Cu、Zn、Ni、Cr主要存在形态为残渣态和有机结合态，即稳定态，占总量百分比都高于70%。其中Cu的这两种形态含量占到总量95%以上，残渣态重金属主要是存在于硅酸盐、原生和次生矿物等晶格中，有机结合态重金属则反映了人类排放有机污染物的结果，这两种形态的重金属不易被生物吸收，其生物毒性较弱，在自然界正常条件下不易释放，能长期稳定在沉积物中，不易被植物吸收，在整个底泥生态系统中对食物链影响较小。Zn和Cd的可交换离子态和碳酸结合态含量相对较高，Zn的这两种形态含量占总量的百分比为20%左右，Cd的这两种形态更是达到了30%以上，该两种形态迁移性强，可以直接被生物利用，因此可以对食物链产生巨大的影响。Cd的铁(锰)氧化物结合态含量相对较高占20%左右，这表明铁锰氧化物对Cd有较强的结合能力，而铁(锰)氧化物结合态酸雨淋溶较易浸出，所以Cd潜在的生物危险性也比较大。因此必须对Cd给予特别注意，严格控制它在底泥中的含量。

2.2 相关性分析

2.2.1 重金属形态及有机质与浸出量的相关性

由表1可以看出，底泥中Zn、Cu、Cd、Ni、Cr的浸出量和可交换离子态呈明显的正相关，相关系数r的范围0.639~0.966，其中Zn和Ni呈现极显著的相关性

表1 各形态含量、有机质含量与重金属浸出量的相关性分析

Table1 Correlation of various fractions and heavy metal leaching capacity, organic matter content

元素	可交换离子态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	硫化物及有机结合态	有机质
Zn	0.966**	0.698**	0.331	0.610*	-0.446
Pb	-0.432	0.228	0.577*	-0.098	-0.556*
Cu	0.639*	0.519	0.064	0.12	-0.568*
Cd	0.603*	-0.093	-0.763**	0.16	-0.527*
Ni	0.838**	0.567*	0.914**	0.447	-0.557*
Cr	0.792	-0.344	0.388	-0.426	-0.542*

*显著性水平 $\alpha=0.05$ ，**显著性水平 $\alpha=0.01$ ，样本数n=13

($\alpha=0.01$)，说明Zn、Ni的可交换离子态是浸出重金属的主要来源，可交换态含量越大，浸出量亦越大，这与朱萍等^[9]的研究相似。Cd的浸出量与铁锰氧化物结合态呈显著负相关，这说明铁锰氧化物对Cd的结合能力较强，铁锰氧化物的含量越多，其结合的重金属离子就越多，在非酸性条件下浸出量就越小。Pb的浸出量与可交换离子态没有显著性相关，而是与铁锰氧化物结合态呈显著性相关，说明酸度的改变对Pb的浸出影响较大。Ni的浸出量与除残渣态以外的其它四种形态都有显著的相关性。底泥中Pb、Cu、Cd、Ni、Cr的浸出量与有机质呈显著的负相关性，这说明底泥中有机质含量越多，重金属浸出量就越少。

2.2.2 有机质与有机结合态的相关性分析

底泥中有机质的变化能够改变重金属的化学形态分布，影响土壤中重金属的迁移性。有机质增加可促进碳酸盐结合态向有机质结合态的转化^[11]，从而减小重金属的潜在环境危害。如图2所示，底泥中重金属有机质结合态与有机质含量相关性显著。相关系数变化范围0.527~0.708。其中Ni呈现极显著的相关性($r=0.708$, $\alpha=0.01$)，其它的相关性由强到弱的顺序为Zn、Cu、Pb、Cr、Cd，这也反映了有机质与重金属结合能力的强弱。有机质与重金属络合生成复杂的络合态金属，这种络合态金属绝大多数被固定在沉积物中，较稳定，不易释放。

2.2.3 有机质与重金属结合前后的红外分析

如图3，原底泥样和添加重金属后底泥的红外光谱均出现相似的3个强的吸收峰(波数为3 500 cm⁻¹~2 800 cm⁻¹，1 700~1 500 cm⁻¹，850~600 cm⁻¹)。按照Morrison和Boyd的解析^[12]原理，在图3，波数3 500~3 000 cm⁻¹处吸收峰的存在表明底泥样品水溶性有机物中含有-COOH、醇及苯酚的-OH官能团；波数1 680~1 600 cm⁻¹、830~820 cm⁻¹和670 cm⁻¹处吸收峰的存在，表明底泥样品水溶性有机物中含有苯环和-COOH。尽管底泥样加重金属前后均存在相同的有机官能团，但是从图3(a)和(b)的比较可以看出有些吸收峰的强度和位置发生了明显的变化。波数3 500 cm⁻¹~2 800 cm⁻¹(其中一些比较小的峰在图中没有标出)的平均峰高由79.66变为87.94，波数

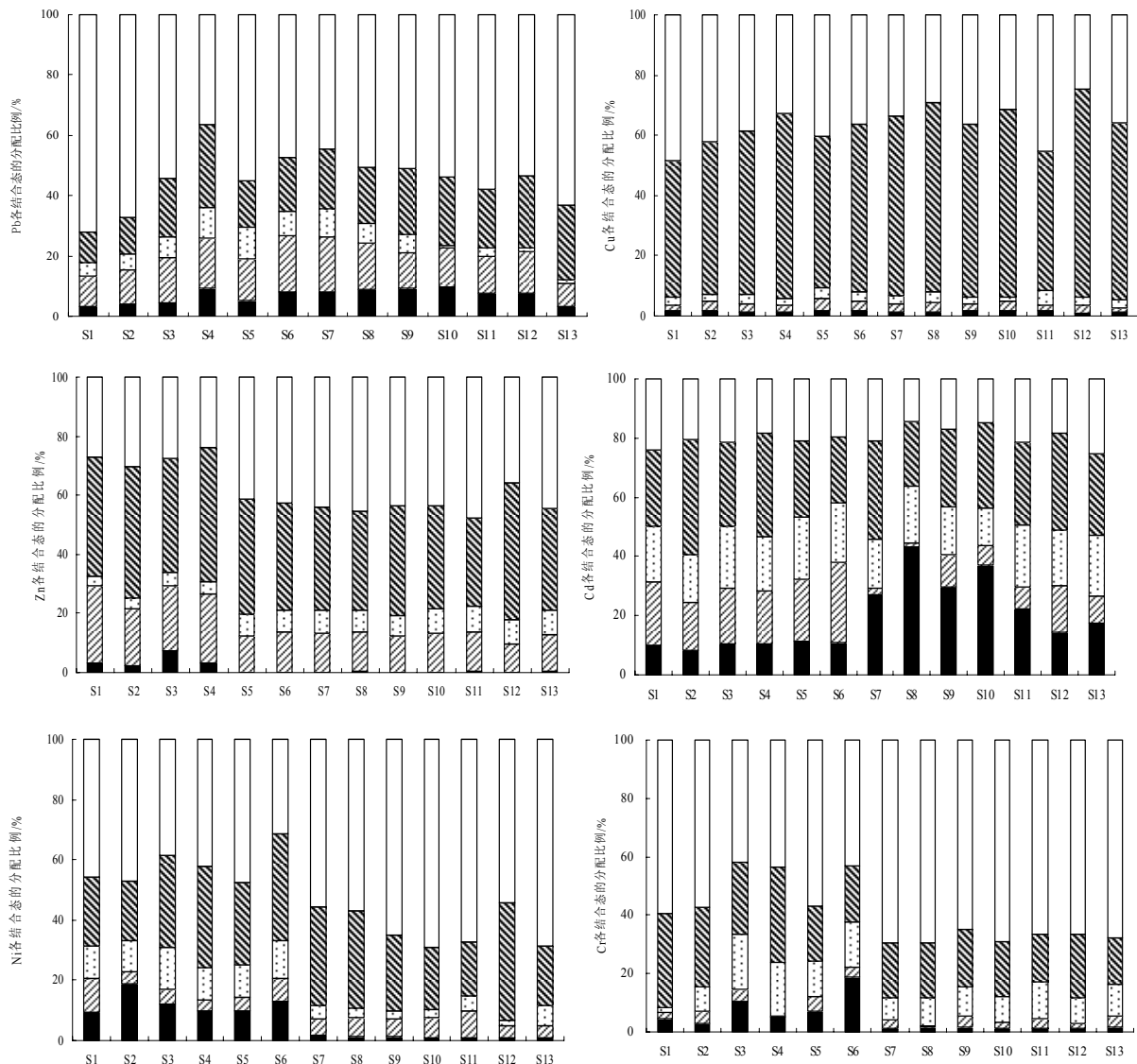


图1 底泥中重金属形态分布图

Fig. 1 Fractions of heavy metals in sediment

786.9 cm^{-1} 处的峰高由92.97变为97.48,加重金属后吸收峰峰高有所增加。在波数1651 cm^{-1} 处的吸收峰移到了1637 cm^{-1} ,在1533 cm^{-1} 处的吸收峰移到了1531 cm^{-1} ,在692.44 cm^{-1} 处的吸收峰移到了688.59 cm^{-1} ,这些峰移动变化表明:有机质中的-COOH、醇及苯酚中的-OH、苯环上的-C=C-、分子间或分子内形成的氢键、羧酸中的-C=O以及芳香环在重金属加入后参与了反应,与重金属离子形成了配位键,从而生成了稳定的有机结合态络合物。

3 结论

(1) Pb、Cu、Zn、Ni及Cr的主要存在形态为有机质及硫化物结合态和残渣态,均占总量70%以上,其中Cu的稳定态含量高达95%,说明底泥中Pb、Cu、Zn、Ni、Cr在整个底泥生态系统中对食物链影响较小。Zn和Cd的可交换态和碳酸盐结合态含量相对较高,分别占20%

和30%,所以Zn和Cd对环境的风险性较大。

(2) 底泥中Zn、Cu、Cd、Ni、Cr的浸出量和可交换离子态呈明显的正相关,相关系数的范围0.639~0.966,其中Zn和Ni呈现极显著的相关性,因此控制底泥重金属污染主要需控制可交换离子态重金属的释放。

(3) 有机质与重金属的有机结合态呈现显著的相关性,相关系数变化范围0.527~0.708,表明有机质具有结合重金属使其稳定化的能力,其结合各种重金属能力由强到弱的顺序为Ni、Zn、Cu、Pb、Cr、Cd。

(4) 有机质对重金属的稳定能力主要是由于-COOH、苯环上的-C=C-和分子间或分子内形成氢键的羧酸中的-C=O和芳香环等有机官能团的配位作用,这些官能团与重金属形成稳定的络合物,降低其环境风险性。

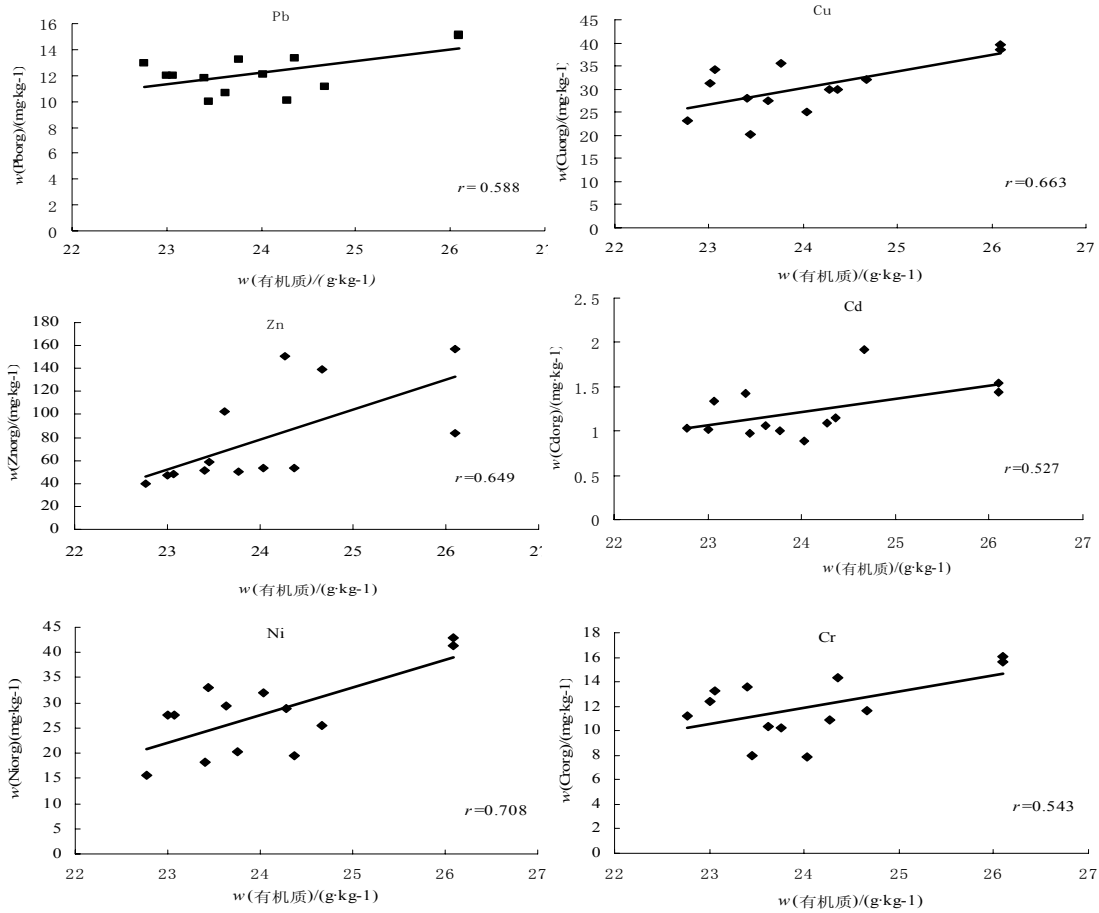
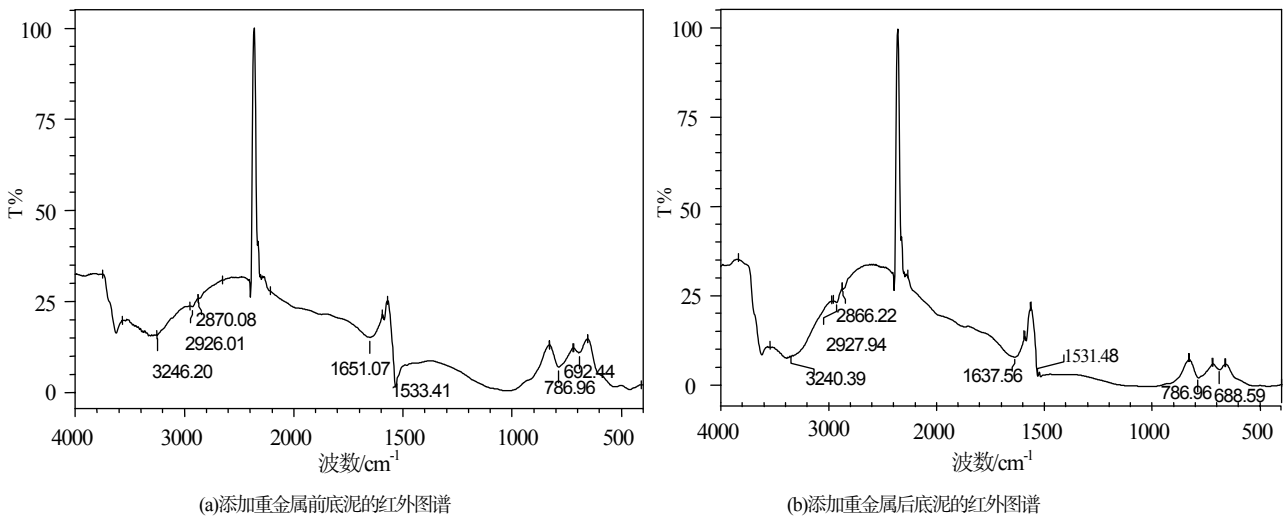


图2 有机质和有机结合态的相关性

Fig. 2 Correlation of organic matter and organic bound



(a)添加重金属前底泥的红外图谱

(b)添加重金属后底泥的红外图谱

图3 S3点底泥和添加重金属后底泥的红外图谱

Fig. 3 Infrared spectroam of sediment in S3 point before and after heavy metals additional

参考文献:

[1] 伍钧, 孟晓霞, 李昆. 铅污染土壤的植物修复研究进展[J]. 土壤, 2005, 37(3): 258-264.
 WU Jun, MENG Xiao-xia, LI Kun. Phytoremediation of soils contaminated by lead[J]. Soils, 2005, 37(3): 258-264.

[2] Zhang MK, Ke ZX. Heavy metals, Phosphorus and some other elements in Urban soil of Hangzhou City[J]. China Pedosphere, 2004, 14(2): 177-185.

[3] Groot A J de, Zschuppe K H, Salomons, W. Standardization of methods of analysis of heavy metals in sediments[J]. Hydrobiologia, 1982, 92:689-695.

[4] WONG J W C, LI K, FANG M. Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong[J]. Environ Int, 2001, 27:373-380.

[5] ZUFIAURRE R, OLIVAR A, CHAMORRO P. Speciation of metals in sewage

- sludge for agricultural uses[J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 765-775.
- [6] Everaerts J M, Nieuwenhuize J. Heavy metals in surface sediment and epibenthic macroinvertebrates from the coastal zone and continental slope of Kenya[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31 (4/12): 281-289.
- [7] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. *生态学杂志*, 2005, 24(12): 1499-1502.
HAN Chunmei, WANG Linshan, GONG Zongqiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12): 1499-1502
- [8] 冯素萍, 梁亮, 朱英, 等. 河流底泥沉积物的形态分析(II)-Tessier分类法[J]. *山东大学学报*, 2004, 39(6): 101-104.
FENG Suping, LIANG Liang, ZHU Ying, et al. Speciation analysis of the river sediment (II) -Tessier sequential chemical extraction procedures[J]. *Journal of Shandong University(Natural Science)*, 2004, 39(6): 101-104.
- [9] 朱萍, 李晓晨, 马海涛, 等. 污泥中重金属形态分布与可浸出性的相关性研究[J]. *河海大学学报*, 2007, 35(2): 121-124.
ZHU Ping, LI Xiaochen, MA Haitao, et al. Correlation between chemical forms and leachability of heavy metals in sludge samples[J]. *JOURNAL OF HOHAI UNIVERSITY(NATURAL SCIENCES)*, 2007, 35(2): 121-124.
- [10] Halina D N. The role of organic matter in association with zinc in selected arable soils from Kujawy Region , Poland [J] . *Organic Geochemistry* , 2003 , 34 : 645-649.
- [11] 刘霞, 刘树庆, 王胜爱. 河北主要土壤中Cd和Pb的形态分布及其影响因素[J]. *土壤学报*, 2003, 40(3): 393-401.
Liu Xia, Liu Shuqin, WANG Shengai. The relationship between heavy metal forms and soil enzymatic activities in the main soils of Hebei province[J]. *JOURNAL OF AGRICULTURAL UNIVERSITY OF HEBEI*, 2003, 40(3): 393-401.
- [12] Morrison R T, Boyd R N. *Organic Chemistry*[M]. Part 17; Allyn and Bacon Inc: Newton, Massachusetts, USA. 1983.
- [13] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Solidstate Carbon-13 Nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter[J] . *Soil Sci AmJ* , 1989 , 53 : 1695-1701.

Morphological distribution and correlation of heavy metals in sediment of typical urban polluted water bodies

FANG Shengrong², XU Ying^{1,2}, WEI Xiaoyun², LU Jingling²

1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environment Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China

Abstract: Morphological distribution of heavy metals including Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Cr were determined by five steps sequential extraction Tessier methods in 13 bottom sediments of Mochou Lake, Xuanwu Lake and Qinhuai river in Nanjing. The correlation between leachability and various morphology, between organic matter and organic matter-bound heavy metals were analyzed. The mechanism of organic matter binding with heavy metal was analysed by using infrared spectroam. The results indicated that Pb, Cu, Zn, Ni, Cr existed mainly in the form of organic-bound and residual, this two forms accounted for more than 70% of the total content, Zn and Cd in exchangeable and carbonate-bound phases accounted for a relatively high content, Zn accounted for about 20%, Cd accounted for about 30%; Most of the heavy metal leaching capacity with the exchangeable phases showed a significant correlation, therefore, it can be controlled the risk of sediment heavy metal contamination by reducing the exchangeable ionic content. The studies also showed that there were a significant positive correlation between organic matter and organic-bound, increasing the content of organic matter in sediments will be helpful to the conversion of heavy metals to organic-bound, the main reason of the conversion is due to stable complex compound formed by some of the functional groups and heavy metals.

Key words: sediment; heavy metals distribution; leachability; correlation