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^{*}

千娜^{1,2}, 金章东^{2**}, 姚拓¹

(1: 甘肃农业大学草业学院, 兰州 730070)

(2: 中国科学院湖泊沉积与环境重点实验室, 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

摘要: 本文以梅梁湾沉积物中的重金属元素为研究对象, 利用五步连续提取的方法将梅梁湾沉积物中的重金属元素分水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残留态六种相态。应用²¹⁰Pb、¹³⁷Cs定年法相结合, 通过对百年沉积物的连续提取及元素富集系数的分析, 得到重金属元素在不同相态中的含量随时间的变化。与历史时期人类活动相比较, 重建了自19世纪末期到2000年的人类活动影响流域环境的历史, 证实了重金属元素含量变化主要受人类活动的强度和方式制约。具明显影响的人类活动分三个时段, 其中最为严重的时段是自1977年至今。与无锡历年工业产值变化的对比分析表明, 各相态中重金属含量的相似变化记录了梅梁湾受湖湾沿岸居民的经济生产活动影响, 污染程度日益加剧, 且工业废水污水中重金属主要以铁锰氧化物结合态进入太湖生态系统中。

关键词: 重金属污染; 相态; 人类活动; 太湖梅梁湾

Chemical fractions of heavy metals of sediments in Meiliang Bay, Lake Taihu and tracing for its pollution history

QIAN Na^{1,2}, JIN Zhangdong² & YAO Tuo¹

(1: College of Pratacultural Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, P. R. China)

(2: Key Laboratory of Lake Sedimentation and Environment, Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China)

Abstract: The concentrations of heavy metals in different Chemical fractions of sediments collected from the Meiliang Bay, Lake Taihu, were measured. Sequential extraction method was used to gain the concentrations of sediment-bound heavy metals in six fractions, i. e., soluble, exchangeable, bound to carbonates, bound to Fe-Mn oxides, bound to organic matter, and residual. By use of ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs activities to obtain age of sediments, temporal variations of heavy metals in different fractions and their enrichment factors were shown. Among them, variations of heavy metal concentration in Fe-Mn oxides fraction of the sediments can be used to reflect contaminant input by human activities. On the basis of our data, the history of catchment human activities was divided into three periods, among which the most heavily affected by human activity was from 1977 A. D. to present. By comparing the concentrations of heavy metals in Fe-Mn oxides fraction with historical industrial product values of Wuxi City, their similar trends suggest that the increasingly environmental pollution is due to a fast development of industries around northern Taihu region, further indicating that heavy metals was mainly as a form of bound to Fe-Mn oxides into the Lake Taihu ecosystem.

Keywords: Heavy metal pollution; chemical fraction; human activity; Meiliang Bay, Lake Taihu

太湖是我国五大淡水湖之一, 其流域是我国经济高速发展地区之一。梅梁湾系太湖北部一较大湖湾, 面积约129.3 km², 平均水深1.5 m。其北部滨临无锡市区, 是无锡市著名的旅游景点, 也是无锡市居民生活

^{*} 国家973项目(2002CB412300)和国土资源大调查项目(200420130002)共同资助。2006-09-12收稿; 2006-12-15收修改稿。千娜, 女, 1981年生, 硕士研究生; E-mail: qianna22@163.com。

^{**} 通讯作者; E-mail: zhdjin523@hotmail.com。

饮用及经济生产的重要水源,同时还承担处理无锡市生活、工业排放的废污水。改革开放以来,无锡市大力发展经济,实现百年来经济的最快速增长,但同时也导致资源、环境与经济发展的不相协调。1980年无锡市日生活用水量 $8.03 \times 10^4 \text{ t}$,到2000年增长为 $30.1 \times 10^4 \text{ t}$,日工业用水量由1980年的 $4116 \times 10^4 \text{ t}$ 增加到2000年的 $8519 \times 10^4 \text{ t}$ [1]。30年间,水资源需求量成倍增加的同时,耗水率和排放量也非常可观,造成湖湾水域生态环境急剧恶化,现成为太湖中污染最严重、污染发展速度最快的湖湾。入湖的污染物携带大量的重金属进入湖湾,造成了湾内水体的重金属污染。有关研究均表明 [2-6],梅梁湾的重金属污染居全太湖首位,但这些研究主要涉及表层沉积物和悬浮物的研究,缺少对历史沉积物中重金属的连续分析。

湖泊沉积物作为环境系统中物质循环运移的汇,保留了丰富且相对连续的环境历史信息。Valette-Silver认为河口湾及其沿岸沉积物钻孔记录,与污染历史资料有良好的对应 [7]。同时,对于早期没有或较少人为干扰的自然环境,缺少历史监测数据,研究沉积物记录是提供沉积环境背景有效的方法之一。沉积序列记录已被广泛应用于包括重金属在内的众多持久性污染物在自然环境中的演变过程及污染历史的研究。

事实上,沉积物中的重金属并不以单一固定的形式存在,重金属污染物以不同相态进入湖泊生态系统,随悬浮物迁移、聚集,最后赋存于沉积物中。不同赋存相态的重金属有不同的物理化学行为,对生物也会产生不同程度的危害。过去利用重金属元素的总量评价湖泊底泥的重金属污染,就是假设不同存在形态重金属对环境造成的危害是相同的,这显然与实际不符。为了真实评估重金属污染物对湖泊环境造成的影响,分析并量化不同形态中重金属的变化是非常必要的。据金相灿研究 [8],沉积物中的重金属主要分为可提取相态和残渣态两大类,残渣态主要赋存在原生矿物和次生硅酸盐矿物晶格中,不参与水-沉积物系统的再平衡分配。可提取相态又称为有效态,水体理化条件发生变化时可能发生再释放,对生态环境有潜在的影响,人为污染主要叠加在沉积物的可提取相态中。利用连续提取法揭示底泥中重金属的赋存相态配分,可以更好的反映湖泊体系受污染的真实状况及污染来源。分析沉积物柱中蕴藏的历史环境信息,利用重金属各相态的表征意义反映长时段内湖泊受自然与人为双重影响的污染历史,对认识人为活动对环境造成影响的历史和生态演化过程具有重要的理论和实际意义。

区分重金属相态的连续提取法1979 [9]年被首次提出,Li等 [10]针对此种实验方法的精度及准确度,采用不同的土壤、沉积物样品及来自不同国家的标样进行了试验,重复率达92%,精度为95%,且与各标样均有很好的 consistency。之后,这种方法在沉积物及土壤金属元素研究中被各国学者广泛采用 [11-20]。

本次对太湖梅梁湾沉积物重金属进行连续提取分析主要有两个目的:(1)分析重金属及其赋存相态,示踪湖泊污染物的来源及其主要形态,通过沉积物中重金属相态及相应含量的分析,进而反映人类活动对流域环境的影响方式和程度;(2)通过对历史沉积物重金属及不同赋存相态的示踪,重建湖泊受污染的历史过程,区分自然和人为污染来源,再现湖湾周边地区人为活动对环境产生影响的过程及其特点,为现今的湖泊污染治理和今后的湖泊发展趋势提供背景资料。

图1 太湖流域及其底泥分布和采样点

1 材料与方法

1.1 样品采集

2003年11月在太湖梅梁湾($120^{\circ}12'05.0''\text{E}$, $31^{\circ}29'01.2''\text{N}$,图1)用柱状采样器(中国科学院南京地理与湖泊研究所制造, $\phi = 6.2 \text{ cm}$)采集长48 cm沉积物柱状样,现场以1 cm间隔切割沉积物,获得样品48个,分别装入一次性密封袋,排去袋中空气,运回实验室,于 4°C 下密封保存至分析。

沉积速率测定:采用 ^{210}Pb 同位素定年法、 ^{137}Cs 时标法。该沉积物柱样的年代测定有效深度为28 cm,测年范围1922-2000年。

1.2 样品处理

分析前,将样品置于烘箱内, 105°C 恒温,烘干

6 h至恒重,然后用玛瑙研钵研磨后过 200 目成粉状样,用于连续提取分析. 本文采用五步连续提取的方法将重金属元素分为 6 种不同的赋存相态^[9-11]: (1) 水溶态, (2) 可交换态, (3) 碳酸盐结合态, (4) 铁锰氧化物结合态和 (5) 有机物结合态, 最后为 (6) 残渣态.

每个样品称取 1.000 g, 按照五步连续提取法 (图 2) 进行分步提取. 每步离心后取上清液, 剩余残留物中均加入 5 ml 水, 搅拌均匀再离心分离, 将溶液加入前一步的上清液中. 随后, 残留物中再加入 5 ml 水搅拌离心 1 次, 除弃清洗液, 如此处理过的残留物供下步提取. 离心分离时间每次均为 20 min, 转速 5000 r/min. 使用的聚丙烯离心管及玻璃器皿实验前均用 50% 稀 HNO₃ 浸泡, 去离子水冲洗干净. 实验使用试剂均为超级纯, 水为去离子水. 所得各相态提取液用去离子水定容至 25 ml, 然后在中国科学院湖泊沉积与环境重点实验室利用 Leeman Labs Profile 电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-AES) 进行元素测试. 分析元素检出限 (单位: mg/kg): Cr-0.01、Cu-0.01、Mn-0.005、Ni-0.01、Pb-0.05、Zn-0.02.

图 2 五步连续提取实验条件及操作步骤^[21]

Fig. 2 A sketchy scheme of experimental conditions and operation procedure of sequential extraction

2 结果与讨论

2.1 总体趋势及其与无锡工业历史的比较

在 ICP-AES 测定结果中, Pb 只测出铁锰氧化物结合态 (简写 FMo) 和残留态 (Res), Cr 测出铁锰氧化物结合态、有机物结合态 (Org) 和残留态, Cu 和 Zn 测出碳酸盐结合态 (Car)、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残留态, Ni 测出可交换态 (Exch)、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残留态, 只有 Mn 六种相态均有测出, 未测出的元素含量均低于仪器检测下限.

各元素总含量 (mg/kg) Cu 22.67 - 43.10、Ni 32.19 - 55.50、Zn 71.77 - 131.99、Pb 23.68 - 45.72、Mn 432.55 - 809.69、Cr 71.09 - 87.53, 与池俏俏等^[4]的研究结果相吻合. 对比 Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn 六种元素分步提取 F1 - F6 各相态含量及总含量 (图 3), 各元素残留态含量变化不明显, 特别是 Mn、Ni, 说明近百年来自然来源的重金属元素没有发生大的变化. 其余相态各元素由底层到表层含量逐步增加, 说明来源于非自然物源的重金属元素, 即人为活动干扰造成的污染输入逐年增加. 自 1922 年以前到上个世纪 70 年代末逐渐有所增加, 尤其 70 年代末 80 年代初之后增加趋势明显, 表明人为活动造成的输入源的变化及污染强度增强. 这也可以从沉积序列中多环芳烃 (PAHs) 的垂直分布和含量特征上得到证实^[22]. 生物产量方面,

图 3 太湖梅梁湾沉积物中元素各相态及总量含量变化

Fig. 3 Variations in element concentrations in various fractions and bulk samples of Meiliang Bay sediments, Lake Taihu

刘恩生等研究也表明,近二十年太湖鱼类种类不断减少,且鱼类产量组成均匀度不断下降^[23]。

从图 3 可以看出,各元素相态有三个明显变化阶段。虽然有效测定年代到 1922 年,但按沉积速率推算,第一个时段大概是 20 世纪 20 年代后期(30[#] - 31[#]样品);第二个时段是 20 世纪四、五十年代;第三个,也是最明显的持续增量变化时期,自 20 世纪 70 年代末至 2000 年。此与刘恩峰、朱广伟等^[2, 24]太湖沉积物中重金属元素来源及累积研究的结果一致。这三个含量变化阶段与无锡的工业发展历史有很好的对应:

20 世纪 20 年代的重金属含量增加与无锡开始我国的早期民族工业相一致。1914 年,第一次世界大战开始时,无锡县拥有近代工业企业 19 家。1930 年,无锡有工厂 315 家,产值 9882.6 万元。1937 年,国民政

府军事委员会《中国工业调查报告》统计,无锡在全国6个主要工业城市中,产业人数占第二位,工业产值仅次于上海、广州居第三位,资本总额居第五位^[25,26]。

1937年日军侵占无锡,无锡工业遭到严重破坏。抗日胜利,城区和乡区工业恢复,1949年全市工业企业共1353个单位,全年工业总产值1.66亿元。1952年,全县工业发展到2187个单位,比1949年增加60.97%,工业总产值为2.52亿元,比1949年增长52.13%,工业的年平均递增率为15%。

自70年代末重金属含量开始增加,到90年代末达到最高峰值。2000年重金属各元素的含量比80年代前均增加了1~2倍,这与我国70年代后期实行改革开放,从长三角地区着手大力发展经济,大规模发展工农业生产相一致。地处梅梁湾湖区东北部10 km处的无锡市,借助天然的地理优势,大力发展经济生产,其工业总产值1978年50.69亿元,到2000年增加为2854亿元^[27],形成了机械、冶金、轻工、电子、纺织、建材、化工等门类齐全的工业体系,实现工业发展史上的飞跃。

我们获得的重金属元素含量变化趋势与无锡市社会经济发展历史的对应性表明了流域工农业经济发展历史和规模对梅梁湾环境的影响,也证实了沉积物对流域环境信息良好的保存和记录。

2.2 重金属元素在沉积物中的赋存相态

残留态Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn含量几乎没有变化,维持同一水平上有小范围波动,说明流域自然地表化学风化作用形成的天然物源在约百年历史内没有显著变化。Cu、Mn、Pb残留态在表层有轻微增量,推测是湖泊表层沉积物受水流波浪作用的影响,在水动力条件下形成金属元素表层含量的差异。与张辉等长江(南京段)沉积物重金属研究的残渣态含量相近^[28]。

连续提取是利用不同强度的酸溶液将元素逐步溶解而分步提取。据Tessier^[9]研究,提取的五种相态中元素的组成对人类产生直接或是潜在危害性依次减弱。水溶态(Solu)和可交换态形式的金属在中性条件下可释放进入水体,最容易对环境造成影响,其在水体及生物具有直接的危害。梅梁湾沉积物中,水溶态和可交换态各元素含量都较低,其中Mn、Zn和Ni含量高于检测限。Mn属于活动性元素^[29],可以以溶解形态在间隙水中存在并迁移。Zn和Ni的含量虽然不高,但有溶解态存在,与王海的研究结果一致^[3],表明这三个元素易于被生物所吸收和利用,需要关注其生态效应和生物循环机理。

碳酸盐结合态对周围介质的pH值敏感,在酸性条件下容易释放。梅梁湾沉积物中此种结合态金属元素除Cr、Pb均检测出,不过含量较低,这与我国东南部土壤普遍偏酸性缺乏碳酸盐沉积的大环境相一致,所以沉积物此相态中的重金属元素对生物体威胁较小。

铁锰氧化物结合态是金属元素与Fe-Mn氧化物吸附结合或本身就成为氢氧化物沉淀的部分。Tessier等曾在两个湖泊的沉积物中分离出铁和锰的氢氧化物,检验到重金属与天然铁锰氢氧化物的结合。铁锰氧化物和氢氧化物具有较大的比表面积,对重金属有很大的离子交换和吸附容量。同时,铁、锰氧化物和氢氧化物因具有明显的氧化还原效应,主要控制着金属元素的化学行为和分布,金属元素大多以这种相态存在于沉积物中^[30],这部分金属属于较强的离子键结合,不易释放^[8]。梅梁湾沉积物中Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn此相态均检测出,且在五种相态中,此相态的变化趋势由底层的较小变化到表层的强烈增加趋势也最明显。与由其它相态含量叠加的总含量对比,趋势几乎相同,因此在可提取相态中,铁锰氧化物结合态是记录流域环境污染信息和反映污染趋势的最有效载体。这个相态的重金属离子在水体氧化还原电位降低或水体缺氧时,金属键可被还原,从而释放其吸附的重金属进入水体造成二次污染。太湖北部水域富含耗氧有机物,水体氧化-还原电位低,因此梅梁湾沉积物尤其是底层的沉积物在还原条件下具有释放出较大比例的Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn的风险。

有机物结合态是以重金属离子为中心离子、有机质活性基团为配位体相结合的物质。六种元素中,除Pb外,其它元素此相态均有检测且含量居中。此种相态在强氧化条件下可以分解,因此在强氧化条件下沉积物才具有释放较大部分Cu、Mn、Cr、Ni和Zn等金属的可能性。梅梁湾沉积物所处的中度还原至弱氧化环境,这部分金属不易释放。

从以上分析可以看出,除残留态外,重金属元素在铁锰氧化物结合态的富集形势最显著(图4),Pb在铁锰氧化物结合态中的平均含量占平均总含量的52%、Mn占28%、Cu 29%、Zn 33%、Ni 21%。从而说明太湖流域人类活动产生的重金属元素主要以铁锰氧化物结合态进入湖泊生态系统的。各元素总含量与有效

图4 太湖梅梁湾沉积物中元素各相态占总量比例

Fig. 4 Percentage of element concentrations in various fractions of Meiliang sediments, Lake Taihu

态含量对比,变化平行一致,进一步说明近三十年来湖泊水体、沉积物中重金属元素污染来源于人为活动加剧,人为污染叠加印记十分显著.

2.3 各相态元素富集系数和相关性

为更好地表征重金属污染的程度,本文选取富集系数 EF (enrichment factor)^[31,32] 进一步量化人为干扰活动造成的湖泊污染程度. 富集系数针对不同湖泊有其自身的重金属元素自然背景,以沉积物重金属元素含量与湖泊体系自身的自然背景值相比,是评价湖泊污染的有效指标. 其 EF 值 0.5 - 1.5,说明重金属元素来源于自然的地球风化,若 EF 大于 1.5,则说明有自然来源以外的人为污染输入. 本文以各元素均出现微小增量的 31# 样品计作湖泊流域受到人为活动影响的开始,下部 17 个样品的含量可被视为未受人类活动影响的自然背景含量. 将 17 个样品含量取得平均值作为对应元素相态的自然本底值,所得的含量均在江苏地区土壤中相应元素的本底值范围内^[33],所以其本底值具有较好的可信度. 进一步地,为排除沉积物粒度

对元素含量产生的影响,本文采用惰性元素 Al 的含量对其它元素含量进行双重校正^[34],根据^[31,32]

$$EF = (Me/Al)_{\text{sample}} / (Me/Al)_{\text{background}}$$

其中 *Me* 代表元素检测含量, $(Me/Al)_{\text{sample}}$ 代表经过 *Al* 校正后的元素含量, $(Me/Al)_{\text{background}}$ 代表经过 *Al* 校正后的元素本底值,相除所得的 *EF* 即为各元素相应相态的富集系数(表 1). 本文 Al 元素的水溶态和可交换态含量低于检测限,因此只给出 Cr、Zn、Ni、Cu、Mn、Pb 碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态的富集系数.

表 1 太湖梅梁湾沉积物 Cr、Zn、Ni、Cu、Mn、Pb 元素富集系数(相态缩略词同图 2)
Tab. 1 Enrichment factors (*EF_s*) of leached elements of Cr, Zn, Ni, Cu, Mn, and Pb
in Meiliang sediments, Lake Taihu

样号	年代	<i>EF</i> (Cr)			<i>EF</i> (Zn)			<i>EF</i> (Ni)			<i>EF</i> (Cu)				<i>EF</i> (Mn)				<i>EF</i> (Pb)	
		FMo	Org	Res	FMo	Org	Res	FMo	Org	Res	Car	FMo	Org	Res	Car	FMo	Org	Res	FMo	Res
M03-1	2000	2.08	1.96	1.01	3.89	1.86	1.10	2.63	1.73	1.03	3.86	1.82	2.30	1.53	4.24	3.37	2.52	1.08	4.79	1.10
M03-2	1998	1.61	1.95	0.99	2.78	1.52	1.00	1.76	1.27	0.97	4.21	1.65	1.92	1.46	3.51	1.85	1.49	0.93	3.17	1.14
M03-3	1995	1.93	1.89	0.95	3.01	1.70	1.03	1.45	1.25	0.95	5.45	1.94	1.90	1.42	1.76	1.19	1.17	0.91	3.58	1.15
M03-4	1992	1.98	1.83	0.99	3.11	1.60	1.08	1.43	1.17	1.01	6.10	2.08	1.81	1.50	1.88	1.26	1.19	0.93	3.65	1.17
M03-5	1989	1.85	1.50	0.94	2.66	1.53	1.05	1.51	1.15	0.99	3.97	1.98	1.57	1.28	2.21	1.40	1.31	0.92	3.71	1.05
M03-6	1986	1.72	1.49	0.95	2.38	1.39	1.00	1.36	1.05	0.99	4.27	1.80	1.37	1.22	2.04	1.18	1.20	0.93	3.42	1.11
M03-7	1983	1.32	1.31	0.92	1.69	1.12	0.95	1.10	0.93	0.98	3.26	1.54	1.01	1.13	2.16	1.17	1.07	0.87	2.88	1.09
M03-8	1981	1.03	1.20	0.89	1.07	1.02	0.98	0.87	0.83	0.92	2.76	1.27	0.93	0.99	1.45	0.87	0.96	0.83	2.43	1.02
M03-9	1979	0.95	1.18	0.88	0.98	0.98	1.17	0.81	0.84	0.90	2.32	1.22	0.81	0.97	1.40	0.93	1.03	0.86	2.33	0.97
M03-10	1977	1.08	1.15	1.04	1.10	1.09	1.06	0.83	0.86	0.96	1.89	1.27	0.76	1.02	1.27	0.95	1.07	1.18	2.38	1.11
M03-11	1975	1.13	1.12	1.19	1.03	1.10	1.15	0.78	0.92	1.08	1.68	1.12	0.84	1.21	0.96	0.83	1.00	1.21	2.23	1.20
M03-12	1973	1.10	1.11	1.17	0.92	1.05	1.09	0.86	0.89	1.17	1.50	1.03	0.95	1.21	1.26	0.88	0.99	1.03	2.04	1.12
M03-13	1970	1.20	1.15	1.12	1.12	1.07	1.15	0.80	0.87	1.09	1.82	1.19	0.86	1.20	1.14	0.95	1.07	1.02	2.37	1.11
M03-14	1968	1.16	1.08	0.92	1.11	1.08	0.93	0.84	0.84	0.94	1.89	1.16	0.92	0.97	1.09	0.85	0.96	0.94	2.36	1.03
M03-15	1966	1.18	1.12	0.93	1.08	1.03	0.96	0.86	0.90	0.95	-	1.27	0.95	1.00	-	1.78	1.44	0.92	2.43	1.14
M03-16	1963	0.99	1.26	0.92	0.89	1.13	0.97	0.78	0.96	0.92	1.17	0.83	1.00	1.10	1.36	0.81	1.05	0.86	1.78	1.01
M03-17	1960	1.10	1.21	0.90	1.04	1.27	0.93	0.94	1.09	1.00	1.71	0.84	1.09	2.15	1.51	0.97	1.17	0.92	1.99	1.00
M03-18	1958	1.08	1.22	0.94	0.96	1.26	0.93	0.84	1.05	0.93	1.48	0.84	0.96	1.11	0.95	0.82	1.07	0.92	1.95	1.03
M03-19	1954	1.06	1.35	0.94	1.06	1.23	1.02	0.90	1.09	0.92	1.57	1.03	1.03	1.02	1.03	0.83	1.02	0.94	2.03	1.03
M03-20	1950	1.39	1.37	1.11	1.47	1.26	1.11	0.94	1.12	1.07	1.83	1.10	1.03	1.29	1.73	1.15	1.16	1.07	2.46	1.27
M03-21	1946	1.45	1.35	1.02	1.51	1.23	1.01	1.04	1.07	1.02	1.79	1.12	1.00	1.13	1.83	1.10	1.12	1.02	2.51	1.15
M03-22	1943	1.16	1.02	1.27	1.32	1.44	1.24	0.93	0.87	1.23	1.35	1.15	0.96	1.36	1.77	1.24	1.13	1.12	1.57	1.26
M03-23	1941	0.93	1.06	1.04	1.09	1.55	1.08	0.91	0.87	1.09	1.13	0.96	0.96	1.08	1.47	0.86	1.00	0.99	1.28	1.09
M03-24	1939	0.94	0.99	1.01	1.02	1.08	1.01	0.83	0.82	1.06	1.36	1.04	0.86	1.05	1.39	0.90	0.98	0.94	1.32	1.08
M03-25	1937	1.05	0.93	0.96	1.10	0.96	1.00	0.87	0.83	1.01	1.22	1.14	0.89	1.01	1.30	0.99	1.09	0.94	1.51	1.03
M03-26	1931	1.16	0.85	1.00	1.25	0.94	0.98	1.00	0.84	1.02	1.30	1.16	0.86	1.02	1.87	1.11	1.03	1.03	1.53	1.11
M03-27	1927	1.08	0.88	1.01	1.14	0.97	1.04	0.94	0.86	1.02	0.90	1.06	0.95	1.00	1.18	1.00	1.05	1.06	1.34	0.95
M03-28	1922	1.08	0.93	0.99	1.20	1.00	0.97	0.93	0.88	0.99	0.88	1.03	0.89	0.98	1.05	0.96	1.03	0.99	1.36	1.07
M03-29	-	1.19	0.94	0.93	1.41	1.05	0.91	1.04	0.88	0.94	1.03	1.17	1.10	0.94	1.29	1.21	1.17	0.98	1.66	0.93
M03-30	-	1.34	1.10	1.10	1.82	1.16	1.12	1.12	1.01	1.10	1.24	1.30	1.11	1.23	1.21	1.08	1.11	1.06	2.04	1.13
M03-31	-	1.13	0.90	1.13	1.34	1.03	1.16	1.08	0.95	1.10	0.98	1.06	0.89	1.12	1.04	1.09	1.03	1.12	1.47	1.05

从表 1 中可以看出,残留态的各个元素富集系数均在 0.9 - 1.1 之间,有小范围的变化,代表地表风化过程的自然变动,进一步说明重金属的自然物源近百年来没有显著变化. 其它的可提取相态在地区工业发展的三个时段内均有所增加,其中富集系数最高的是代表近三十年时间段的近表层样品. 明显富集的还有铁锰氧化物结合态中的 Zn、Ni 和 Pb,碳酸盐结合态和有机物结合态中的 Cu,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态中的 Mn,分别为本底值的 3.89、2.63、4.79、3.86、2.30、4.24、3.37、2.52 倍,说明持续的人类活动对环境造成的影响,尤其近几十年以来对流域环境影响深刻. 最表层沉积物的铁锰氧化物结合态中的 Cr 的富集程度比本底值翻了一番多,有机物结合态也将近本底值的 2 倍. 各相态中 Cu 的 EF 相对都较低,与朱广伟、袁旭音等^[2, 5]的研究结果基本一致. 铁锰氧化物结合态中 Pb 的 EF 达到了最高峰值,孙顺才等^[29]1993 年就提出 Pb 可能与污染因子有关,本文研究中,我们认为梅梁湾 Pb 污染除了主要来源流域内的点源污染外,化石燃料、汽车尾气中的含 Pb 化合物通过大气沉降也是 Pb 污染的另一主要来源. 据廖自基研究,城市大气中最严重铅污染源就是汽车尾气^[35]. 张桂林研究指出,燃煤烟尘、钢铁烟尘和汽车尾气对气溶胶中铅的贡献分别为 50%、35% 和 15%^[36].

各元素铁锰氧化物和有机物结合态富集趋势最为明显,本文选取这两种相态和残留态进行相关分析 ($P < 0.05$),列于表 2 中. 相关矩阵分析表明,残留态只有 Pb 和 Cu 的相关系数达到 0.669,其余均低于 0.6,说明流域土壤中各元素本底值以及自然风化过程中元素地球化学行为的差异. 有机结合态中只有 Cu 和 Cr 的相关系数较高,为 0.821,说明 Cr 和 Cu 在太湖体系中具有相同的地球化学行为. 各元素间相关性最好的是铁锰氧化物结合态,相关系数均在 0.611 - 0.948 之间,达到 0.75 以上的有 73.3%,说明以铁锰氧化物结合形态进入湖泊体系的各元素具有显著的同源性. 从工业各行业的水资源消耗和污染产出特点分析,纺织业、金属冶炼、化工、食品烟草加工及造纸、机械等行业的废水排放中含有大量的重金属元素,且这些行业耗水率和废水排放率较高,而这些行业正是无锡的支柱产业,所以造成湖湾工业重金属的超量富集. 1998 年底国务院联合流域内二省一市实行了太湖流域污染源达标排放行动(“零点”行动),主要针对太湖流域地区内日排工业废水 100 t 和 COD_{Cr}30 kg 以上的重点排污企业^[37]. 图 3 中明显地看到,2000 年 Cu、Mn、Cr、Ni、Pb 和 Zn 铁锰氧化物结合态含量相比 1998 年有明显的降低,“零点”行动效果显著. 可以进一步肯定铁锰氧化物结合态各元素排放入湖物源的同一性——工业废污水. 由此也可以初步断定,工业废污水中的重金属主要以可提取相态中的铁锰氧化物结合形态被排放入湖.

表 2 太湖梅梁湾沉积物元素残留态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态相关矩阵
Tab. 2 Correlation coefficients of elements in fractions of residual, bound to Fe-Mn oxides
and bound to organic matter of Meiliang sediments

残留态	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	铁锰氧化物结合态	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	有机物结合态	Cr	Cu	Mn	Zn
Cu	0.505					Cu	0.901					Cu	0.821			
Mn	0.040	0.032				Mn	0.671	0.611				Mn	0.513	0.682		
Pb	0.349	0.669	0.077			Pb	0.916	0.875	0.655			Zn	0.678	0.666	0.551	
Zn	0.386	0.575	-0.077	0.454		Zn	0.948	0.885	0.759	0.839		Ni	0.588	0.728	0.670	0.576
Ni	0.576	0.527	-0.100	0.399	0.417	Ni	0.821	0.762	0.871	0.703	0.911					

2.4 铁锰氧化物结合态 Pb 含量与无锡历年工业产值对比

上述分析表明,铁锰氧化物结合态是湖区人为活动对湖泊重金属元素污染的最主要输入相态,本文以 Pb 为代表与无锡历年的工业产值^[25]进行对比(图 5). 从图中可以清晰地看到 Pb 污染对人类活动的响应和记录. 从历史时间上来看,50 年代无锡市居民进行生产活动,对流域环境有影响但不显著,工业产值变化也不明显,自 70 年代后期至今,人口不断增多,生产规模不断扩大,各种生产经济活动日益增强,产值快速增加,同时造成对流域环境的不断破坏和湖泊污染的超负荷输入.

3 结论

各元素相态含量变化中,残留态保持同一水平,说明自然的地表风化过程对梅梁湾的重金属输入近百年来没有明显变化。元素的可提取相态含量因受人类活动的影响自 20 世纪 20 年代以来有三个明显的变化阶段,分别与无锡工业发展的三个历史阶段相对应,变化最明显的是自上世纪七十年代末至今这个阶段,对应于无锡 80 年代以来大力发展经济的现实状况。

通过元素各相态所占总量的比例图,可提取相态中铁锰氧化物结合形态是重金属污染输入的最主要形态,说明人类活动产生的重金属元素主要是以铁锰氧化物结合态进入该湖湾。

富集系数的分析进一步量化了人为活动对湖泊重金属污染影响的富集趋势。可提取相态中,铁锰氧化物结合态的表层富集相对于本底值达到自然输入的 2~4 倍。各元素相态间的相关性表明,铁锰氧化物结合态相关性显著,证实人类工业生产来源的重金属元素主要是以铁锰氧化物结合形态对湖泊造成污染。

对比 50 年代以来铁锰氧化物结合态 Pb 含量与无锡历年工业产值,说明梅梁湾重金属污染的日益加剧与湖湾沿岸居民的经济生产活动及其影响密切相关。

此次研究也证明,湖泊沉积物因保存丰富有效的环境信息,用于研究湖泊流域及自身的历史变化过程,示踪湖泊重金属污染历史及来源是很有价值的信息载体。

致谢:感谢中国科学院南京地理与湖泊研究所隋桂荣女士和朱育新副研究员在实验过程中给予的帮助和指导,王建军博士和胡广硕士在论文完成中给予的帮助和鼓励,南京农业大学杨用钊在野外工作中的协助,实验中承蒙甘肃农业大学胡自治老师的指导,在此表示衷心的感谢。

4 参考文献

- [1] 许 刚,朱振国,黄建光等. 无锡市社会经济发展对水环境的影响. 湖泊科学, 2002, **14**(2): 166~172.
- [2] 朱广伟,秦伯强,高 光等. 太湖近代沉积物中重金属元素的累积. 湖泊科学, 2005, **17**(2): 143~150.
- [3] 王 海,王春霞,王子键. 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.
- [4] 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. 环境化学, 2005, **24**(5): 582~585.
- [5] 袁旭音,陈 骏,季峻峰等. 太湖沉积物和湖岸土壤的污染元素特征及环境变化效应. 沉积学报, 2002, **20**(3): 427~434.
- [6] 张于平,瞿文川. 太湖沉积物中重金属的测定及环境意义. 岩矿测试, 2001, **20**(1): 34~36.
- [7] Valette-Silver N J. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*, 1993, **16**: 577~588.
- [8] 金相灿. 沉积物污染化学. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 59~60.
- [9] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**: 844~850.
- [10] Li X D, Coles B J, Ramsey M H *et al.* Sequential extraction of soils for multi-element analysis by ICP-AES. *Chem Geol*, 1995, **124**: 109~123.
- [11] Li X D, Shen Z G, Wai O W H *et al.* Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl

图5 太湖梅梁湾沉积物中 Fe-Mn 氧化物结合态 Pb 含量变化与无锡历年的工业产值的趋势比较

Fig. 5 Comparison between variation of Pb concentrations in bound to Fe-Mn oxides fraction of Meiliang sediment and historically industrial product values of Wuxi city since 1950s

- River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, **42**: 215 – 223.
- [12] Silveira L, Alleoni L R F, O'Connor G A *et al.* Heavy metal sequential extraction methods-A modification for tropical soils. *Chemosphere*, 2006, **64**(11): 1929 – 1938.
- [13] Manno E, Varrica D, Dongarr G. Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 5929 – 5941.
- [14] Lu A X, Zhang S Z, Shan X Q. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma*, 2005, **125**: 225 – 234.
- [15] Banat K M, Howari F M, Al-Hamad A A. Heavy metals in urban soils of central Jordan: Should we worry about their environmental risks? *Environmental Research*, 2005, **97**(3): 258 – 273.
- [16] Akcay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research*, 2003, **37**(4): 813 – 822.
- [17] Lam M H W, Tjia A Y W, Chan C C *et al.* Speciation study of chromium, copper and nickel in coastal estuarine sediments polluted by domestic and industrial effluents. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, **34**(11): 949 – 959.
- [18] Balasoiu C F, Zagury G J, Deschenes L. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA- contaminated soils: influence of soil composition. *Science of the Total Environment*, 2001, **280**(1 – 3): 239 – 255.
- [19] Gadh R, Tandon S N, Mathur R P, Singh O V. Speciation of metals in Yamuna river sediments. *Science of the Total Environment*, 1993, **136**(3): 229 – 242.
- [20] Samanidou V, Fytianos K. Partitioning of heavy metals into selective chemical fractions in sediments from rivers in northern Greece. *Science of the Total Environment*, 1987, **67**(2 – 3): 279 – 285.
- [21] 金章东, 邹成娟, 李福春等. 湖泊沉积物中元素相态的连续提取分析——以岱海为例. 湖泊科学, 2005, **17**(1): 47 – 53.
- [22] 刘国卿, 张 干, 金章东等. 太湖多环芳烃的历史沉积记录. 环境科学学报, 2006, **26**: 981 – 986.
- [23] 刘恩生, 刘正文, 陈伟民等. 太湖鱼类产量, 组成的变动规律与环境的关系. 湖泊科学, 2005, **17**(3): 251 – 255.
- [24] 刘恩峰, 沈 吉, 朱育新等. 太湖表层沉积物重金属元素的来源分析. 湖泊科学, 2004, **16**(2): 113 – 119.
- [25] 无锡县经济委员会. 无锡县乡镇企业管理局编. 太湖流域地区专业志丛书——无锡县工业志. 上海: 上海人民出版社, 1990.
- [26] 无锡简介, (<http://www.ncubbs.cn/read.php?tid=525>).
- [27] 江苏省环境保护厅. 江苏省环境状况公报 2004 江苏省环境状况公报 2000, (<http://www.jssb.gov.cn/sjzl/tinjl/2001/nj1/nj-1.htm>).
- [28] 张 辉, 马东升. 长江(南京段)现代沉积物中重金属的分布特征及其形态研究. 环境化学, 1997, **16**: 429 – 434.
- [29] 孙顺才, 黄漪平主编. 太湖. 北京: 海洋出版社, 1993: 243.
- [30] Campanella L, D'Orazio D, Petronio B M *et al.* Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytical Chimica Acta*, 1995, **309**: 387 – 393.
- [31] Feng H, Han X, Zhang W *et al.* A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **49**: 910 – 915.
- [32] Zhang J, Liu C L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, **54**: 1051 – 1070.
- [33] 中国科学院南京土壤研究所环境保护研究室本底组. 南京东郊土壤中九种元素的环境背景图研究. 北京: 科学出版社, 1982: 21 – 26.
- [34] 陈静生. 论小于 63 μm 粒级作为水体颗粒物重金属研究介质的合理性及有关粒级转换模型研究. 环境科学学报, 1994, **14**(4): 419 – 425.
- [35] 廖自基编著. 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化. 北京: 科学出版社, 1989: 78 – 84.
- [36] 张桂林, 谈明光, 李晓林. 上海市大气气溶胶中铅污染的综合研究. 环境科学, 2006, **27**(5): 831 – 836.
- [37] 黄文钰. 太湖流域“零点”行动的环境效果分析. 湖泊科学, 2002, **14**(1): 67 – 71.