

风浪扰动对太湖水体重金属形态的影响^{*}

池俏俏^{1 3} 朱广伟^{1* *} 张战平² 秦伯强¹

(1 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京, 210008; 2 浙江大学环境与资源学院, 杭州, 310029;
3 中国科学院研究生院, 北京, 100039)

摘 要 对不同风浪条件下水体中的悬浮颗粒物, 采用 ICP-AES 测定其中 Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Al、Fe 和 Mn 不同形态的含量. 研究表明, 水体中 Al、Fe、Co、Cr、Pb 和 Ni 可提取态含量随风浪扰动程度的增强其含量均有不同程度的增大. Mn、Zn 和 Cu 在 7 m·s⁻¹ 风浪下含量最高, 11 m·s⁻¹ 风浪次之, 2 m·s⁻¹ 风浪最小. 7 m·s⁻¹ 风浪与 2 m·s⁻¹ 风浪相比, 水体中 Mn、Co、Cr、Zn、Cu 和 Ni 的 B1、B2、B3 态含量增加 3—20 倍. 11 m·s⁻¹ 风浪与 7 m·s⁻¹ 风浪相比, Co、Cr 和 Ni 的 B1 态含量分别增加 31.1%—76.8%, Mn、Zn 和 Cu 分别减少 22.1%—38.6%; Cr、Zn 和 Ni 的 B2 态含量增加 12.1%—50.2%, Mn 减少 65.6%, Co 和 Cu 的含量相当; Co 和 Ni 的 B3 态含量增加 15.4%—10.3%, Cr、Mn、Zn 和 Cu 略微减少. 水体中的金属主要以 Fe-Mn 氧化物结合态存在, 且金属的三态比例随风浪的变化不明显. Mn 的生物有效性最高, Zn、Cu 和 Ni 次之, 毒性较大的 Pb 和 Cr 的生物有效性较低. Al、Fe 和 Pb 的 Fe-Mn 氧化物结合态比例非常高, 约有 74.56%—100%. Co、Cr 和 Ni 的有机结合态比例较高, 且 Co 和 Ni 的三态比例比较均一, Cu 的 B3 态较低.

关键词 太湖, 风浪, 重金属, 形态.

风浪引起的湖水垂直紊动, 对湖水理化性质的分布、湖中泥沙的输移、沉积物的再悬浮、浮游生物的迁移以及湖水中污染物质的扩散和净化等过程均有一定的影响. 随风浪扰动强度的增大, 水体总悬浮颗粒态的金属含量大幅度增加^[1], 增强了水体污染及其潜在的生态风险. 然而, 重金属的毒性在很大程度上取决于其存在形态, 重金属的赋存形态决定着重金属的环境行为和生物效应^[2]. 本文以太湖为例, 研究风浪扰动对水体悬浮物中重金属形态的影响.

1 样品的采集和分析

选取太湖梅梁湾口东岸(太湖站栈桥平台附近)为采样点, 分别于 2005 年 1 月 17 日, 1 月 31 日和 3 月 4 日进行采样, 相应风速分别为 2 m·s⁻¹, 7 m·s⁻¹ 和 11 m·s⁻¹. 用直流泵抽取表层水样(水下约 20 cm), 经孔径为 63 μm 的尼龙网筛过滤, 收集至塑料桶(该桶经 20% 硝酸浸泡, 并用待收集水样荡洗两次)中. 采样后 2 h 内带回实验室进行处理. 每次取三个平行样.

将不同风浪下采集的 25 L 水样在 5000 r·min⁻¹ 的条件下离心 10 min, 获取的固体代表水体悬浮物. 将悬浮物冷冻干燥, 玛瑙研钵研细后, 采用重金属 BCR 三步分级提取法提取.

B1(水溶态、可交换态和碳酸盐结合态): 在 50 mL 离心管中, 加入 0.5 g 左右的沉积物和 20 mL 的 0.11 mol·L⁻¹ CH₃COOH, 在 22±5℃ 下振荡 16 h, 以 5000 r·min⁻¹ 离心 20 min, 弃去上清液.

B2(Fe-Mn 氧化物结合态): 在上述离心管中加入 20 mL 的 0.5 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl (HNO₃ 调节 pH = 2), 在 22±5℃ 下振荡 16 h, 方法同 B1. 上清液在 4℃ 下保存备用. 以 5000 r·min⁻¹ 离心 20 min 弃去上清液.

B3(有机物及硫化物结合态): 将 5 mL 8.8 mol·L⁻¹ H₂O₂ 加入到离心管中, 室温下消化 1 h, 85±2℃ 的水浴中消化 1 h, 再加入 5 mL 8.8 mol·L⁻¹ H₂O₂, 85±2℃ 的水浴中继续消化 1 h, 冷却后, 加入 25 mL 1.0 mol·L⁻¹ NH₄OAc (HNO₃ 调节 pH = 2), 在 22±5℃ 下振荡 16 h, 以 5000 r·min⁻¹ 离心 20 min.

萃取液中的 Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Al、Fe 和 Mn 均用 Leeman Labs Profile 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测定.

2006 年 3 月 27 日收稿.
^{*} 国家自然科学基金 (40203007) 和中国科学院知识创新工程重大项目 (KZCX1-SW-12). ^{**} 联系人: gwzhu@niglas.ac.cn

2 水体中金属可提取态的含量

不同风浪扰动下，水体中金属可提取态的含量见图 1。可提取态为 B1、B2 和 B3 三态的总和。由图 1 可以看出，水体中除 Mn、Cu、Zn 外，Al、Fe、Co、Cr、Pb 和 Ni 的可提取态含量随风浪扰动程度的增强，其含量均有不同程度的增大。Mn、Zn 和 Cu 在 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪下含量最高， $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪次之， $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪最小。

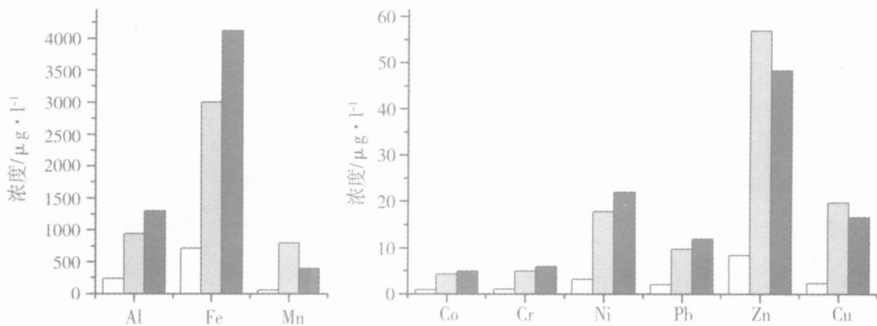


图 1 不同风浪扰动下，水体中金属可提取态的含量

□ $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ▨ $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ■ $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 1 Metals concentration in the water under the different wind-wave disturbance

3 水体中金属 B1、B2 和 B3 形态的含量

表 1 是在不同风浪扰动下，水体中金属 B1、B2 和 B3 形态的含量。

B1 态， $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪与 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比，水体中 Mn、Co、Cr、Zn、Cu 和 Ni 的含量大幅度增加 2—15 倍左右。 $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪与 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比，Co、Cr 和 Ni 含量分别增加 76.8%，68.8% 和 31.2%；Mn、Zn 和 Cu 呈降低趋势，分别减少 38.6%，32.8% 和 22.1%。 $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪比 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪 Pb 的含量增加了 6 倍， $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪下含量很低，几乎检测不到，这可能是因为 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪扰动下，水体悬浮物增加，改变了水下光照条件，使得水体生物量增加，大量的生物消耗所致。张运林等人的研究也表明小水流作用下，水体初级生产力最大^[4]。Al 和 Fe 在 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪下与 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比，含量分别增加 337% 和 22.3%， $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪比 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪增加 16.5% 和 207%。

B2 态，水体中 Al、Fe、Cr、Pb、Zn 和 Ni 在 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪下含量依次增加， $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪比 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪增加 3—4 倍左右， $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪与 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比含量分别增加 45.77%，35.09%，50.2%，13.05%，12.06% 和 33.03%。Co 和 Cu 在 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪下与 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比增加约 5 倍， $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪与 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比含量相当。Mn 在 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪下与 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比增加 20 倍左右， $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪与 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比含量减少 65.6%。

表 1 在不同风浪扰动下，水体中金属 B1、B2、B3 形态的含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Metal concentrations in B1, B2 and B3 fractions in the water under different wind-wave disturbance		Al	Fe	Mn	Co	Cr	Pb	Zn	Cu	Ni
B1	$2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	8.41	29.82	24.82	0.17	0.09	0.12	3.45	0.66	0.86
	$7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	36.64	36.32	385.82	0.69	0.32	—	30.43	7.78	5.68
	$11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	42.72	111.99	237.28	1.22	0.54	0.84	20.45	6.06	7.45
B2	$2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	193.36	674.40	18.03	0.38	0.66	1.85	3.90	1.35	1.09
	$7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	702.56	2954.84	384.54	2.38	2.47	9.73	19.24	9.57	5.54
	$11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	1024.44	3991.84	132.14	2.27	3.71	11.00	21.56	9.09	7.37
B3	$2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	37.04	1.52	4.25	0.29	0.29	—	1.01	0.18	1.20
	$7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	203.04	8.36	26.99	1.23	2.17	—	7.16	2.28	6.52
	$11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	231.64	10.07	23.37	1.42	1.73	—	6.27	1.42	7.19

B3态, 水体中 Al、Fe、Co和 Ni 在 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪下含量依次增大, $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪与 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比增加了 3—4倍; $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪比 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪增加 10.28%—18.36%。Mn、Zn、Cu和 Cr 在 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪下与 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比含量增加了 5—11 倍左右, $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪与 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比含量略微减少。Pb的有机结合态最低, 几乎检测不到。

水体悬浮物中金属形态在风浪扰动下的比例见图 2。所有金属在水体中主要以 Fe-Mn 氧化物结合态存在, 且金属的三态比例随风浪的变化不明显。

由图 2 可见, 水体中 Mn、Zn、Cu 和 Ni 的 B1 态所占比例较高, 其中 Mn 最高, 这与刘恩锋等结论一致^[5]。由于水溶态和可交换态金属在中性条件下可释放, 碳酸盐结合态对 pH 值最敏感, 酸性条件下容易释放, 因此, B1 态易释放到水溶液中, 更有利于生物吸收。所有金属中除 Al 和 Fe 外, 由于风浪扰动, 金属生物有效性均大幅度增加。其中 Mn 的生物有效性增加最大, Zn、Cu 和 Ni 也很高。近年来的研究表明, 太湖北部大气降水的平均 pH 值为 4.68—4.87, 酸雨出现频率为 81.8%—87.5%^[6], 增大了太湖梅梁湾水体中 Zn、Cu 和 Ni 生态污染的可能性。Fe 和 Al 随风浪的增大生物有效性明显降低。毒性较大的 Pb 和 Cr 生物有效性较低, 这与王海等人的结论相吻合^[7]。

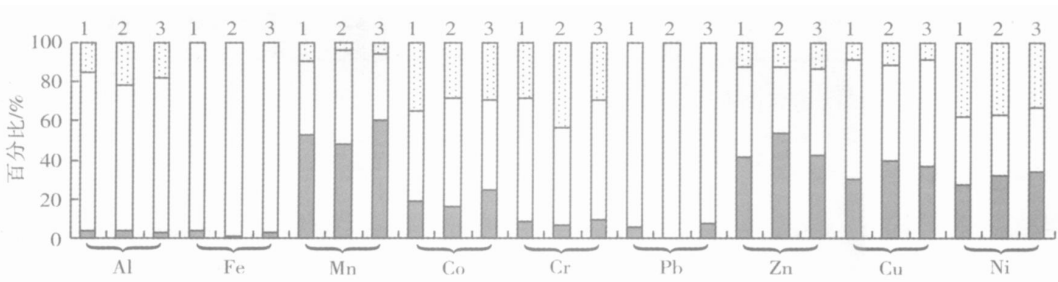


图 2 水体中各金属形态在不同风浪扰动下的比例

■B1 □B2 ▨B3; (1) $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, (2) $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, (3) $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 2 Percents of B1, B2 and B3 fractions in the speciation of metals in the water under different wind-wave disturbance

B2 态是金属与 Fe-Mn 氧化物结合态联系在一起被包裹或本身就成为氢氧化物沉淀的部分, 所以不易释放, 但当水体中氧化还原电位降低或水体缺氧时, 结合态的金属键被还原, 就可能造成再次污染。水体中所有金属主要以 B2 态存在。其中 Al、Fe 和 Pb 的 Fe-Mn 氧化物结合态的百分含量最高, 约有 74.56%—100%。由于 Pb 易与 Fe-Mn 氧化物形成稳定的螯合物, 且在含氧条件较好的太湖水体中不易释放^[8]。风浪扰动增加了水体的溶解氧, 水体的耗氧有机物随风浪的增大其含量减少, 从而降低了水体的还原条件, 减小了金属从颗粒态释放到水溶液中的可能性。

B3 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或是硫离子与重金属生成难溶于水的物质。Cu 有机结合态的百分含量较少, 约在 10% 左右, 这可能是因为 Cu 主要以硫化物的形式存在, 而太湖是浅水湖泊, 受风浪的扰动, 水体中含氧条件较好, 使得硫化物含量减少, Cu 有机物及硫化物的结合能力下降^[9-10]。Fe 和 Pb 几乎没有有机结合态。Co、Cr 和 Ni 的有机结合态比例较高, 由于 B3 态在强氧化条件下才可以分解, 所以 Co、Cr 和 Ni 从悬浮物释放到水溶液中的可能性很小。Ni 和 Co 在 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的风浪下, B1、B2 和 B3 三态比例比较均一。

4 结论

(1) 水体中 Al、Fe、Co、Cr、Pb 和 Ni 可提取态的含量随风浪扰动程度的增强其含量均有不同程度的增大。Mn、Zn 和 Cu 在 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪下含量最高, $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪次之, $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪最小。

(2) $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪与 $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比, 水体中 Mn、Co、Cr、Zn、Cu 和 Ni 的 B1、B2、B3 态含量增加 3—20 倍。 $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪与 $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 风浪相比, Co、Cr 和 Ni 的 B1 态含量增加 31.1%—76.8%, Mn、Zn 和 Cu 减少 22.1%—38.6%; Cr、Zn、Ni 的 B2 态含量增加 12.1%—50.2%, Mn 减少 65.6%, Co 和 Cu 的含量相当; Co 和 Ni 的 B3 态增加 15.4%—10.3%, Cr、Mn、Zn 和 Cu 略微减少。

(3) 水体中金属主要以 Fe-Mn 氧化物结合态的形式存在, 且金属的三态比例随风浪变化不明显。Mn 的生物有效性最高, Zn、Cu 和 Ni 次之, 毒性较大的 Pb 和 Cr 生物有效性较低。Al、Fe 和 Pb

的 Fe-Mn 氧化物结合态比例非常高，约有 74.56%—100%。Co、Cr 和 Ni 的有机结合态比例较高，且 Co 和 Ni 三态的比例比较均一，Cu 的 B3 态较低。

致谢 对中国科学院太湖湖泊生态系统研究站钱荣树和中国科学院南京地理与湖泊研究所陈盪的帮助表示感谢！

参 考 文 献

[1] 池俏俏, 朱广伟, 张战平等, 风浪扰动对太湖水体悬浮物重金属含量的影响. 湖泊科学, 2006, 18 (5) : 495—498

[2] Pemkowiak S, Kora A, Biernacka E, Speciation of Heavy Metals in Marine Sediments vs Their Bioaccumulation by Mussels. Chemosphere, 1999, 39 (2) : 313—321

[3] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A et al., Improvement of the BCR Three Step Sequential Extraction Procedure Prior to the Certification of New Sediment and Soil Reference Materials. J. Environ. Monit., 1999, 1: 57—61

[4] 张运林, 秦伯强, 陈伟民等, 模拟水流条件下初级生产力及光动力学参数. 生态学报, 24 (8) : 1808—1815

[5] 刘恩锋, 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

[6] 杨龙元, 秦伯强, 吴瑞金, 酸雨对太湖水环境潜在影响的初步研究. 湖泊科学, 2001, 13 (2) : 135—142

[7] 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

[8] 孙顺才, 黄漪平, 太湖. 北京: 海洋出版社, 1993, 120—224

[9] Li Xiangdong, Shen Zhengguo, Wai Onyx W H et al., Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. Mar. Pollut. Bull., 2001, 42 (3) : 215—223

[10] Jozsef Hlavay, Kálmán Polyák, Investigation on the Pollution Source of Bottom Sediments in the Lake Balaton. Microchemical Journal, 2002, 73: 65—78

EFFECTS OF WIND-WAVE DISTURBANCE ON HEAVY METALS SPECIATIONS IN THE WATER OF LAKE TAihu

CHI Qiao-qiao^{1, 3} ZHU Guangwei¹ ZHANG Zhanping² QIN Bo-qiang¹

(1) Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

2 College of Environment and Resources, Zhejiang University, Hangzhou, 310029, China

3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

ABSTRACT

Surface water was taken from the east shore of the mouth of Meiliang bay, lake Taihu. The lake water was sampled under $2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $7\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $11\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectively. Suspended solids (SS) were obtained by centrifuging 25L surface water. SS were further freeze-dried and BCR three stage sequential extraction procedure and ICP-AES were applied to determine the concentration of Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Al. Fe and Mn in SS. It was found that the total extractable amounts of the metals increased gradually with wind speed. The total extractable contents of Mn, Zn, Cu in the water were highest at modest wind speed and were lowest at weak wind-wave. Comparing with the weak wind-wave, the B1, B2 and B3 fractions contents of Mn, Co, Cr, Zn, Cu and Ni at the middle wind speed were more 3—20 times. Comparing with the modest wind speed, B1, the contents of Co, Cr and Ni were 31.1%—76.8% higher; Mn, Zn and Cu were 22.1%—38.6% less; B2, the contents of Cr, Zn and Ni were 12.1%—50.2% higher; Mn was 65.6% less; the contents of Co was similar to Cu; B3, the contents of Co and Ni were 15.4%—10.3% higher; the contents of Cr, Mn, Zn and Cu decreased a little. The metals were mainly existed in Fe-Mn oxide form in lake water, and independence to wind speed. The bio-availability of Mn was highest, and Zn, Cu and Ni were also very high. However, the bio-availability of Pb and Cr were low. Al, Fe and Pb were mainly existed in Fe-Mn oxide form, which were occupied 74.56%—100% of the total in water. Co, Cr and Ni mainly existed in organic/sulphide form. The organic/sulphide fractions of Cu was the lowest.

Keywords lake Taihu, wind-wave disturbance, heavy metals, geochemical speciation