

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0901

张智慧, 李宝, 梁仁君. 2015. 南四湖南阳湖区河口与湖心沉积物重金属形态对比研究[J]. 环境科学学报, 35(5): 1408-1416

Zhang Z H, Li B, Liang R J. 2015. Comparison of sediment heavy metal fractions at estuary and center of Nanyang Zone from Nansi Lake, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(5): 1408-1416

南四湖南阳湖区河口与湖心沉积物重金属形态对比研究

张智慧^{1,2}, 李宝^{1,*}, 梁仁君¹

1. 山东省水土保持与环境保育重点实验室, 临沂大学资源环境学院, 临沂 276005

2. 山东师范大学人口·资源与环境学院, 济南 250014

收稿日期: 2014-06-13 修回日期: 2014-09-04 录用日期: 2014-09-09

摘要: 湖泊河口区与湖心区沉积条件不同, 沉积物重金属等内源污染物的分布亦可能存在较大区别。为比较河口区与湖心区沉积物重金属赋存形态的空间差异, 利用柱状沉积物采样器在南四湖南阳湖区湖心和河口分别获取原位柱状沉积物, 在比较分析沉积物孔隙度、有机质、粒度及典型重金属(Cu、Pb、Cd、Cr、Hg)各形态垂向分布特征的基础上, 对其相关性进行分析, 并对表层(0~4 cm)沉积物重金属污染程度及潜在生态风险进行评价。结果表明, 除 Cd 外, 河口区沉积物 Cu、Pb、Cr、Hg 含量较湖心区高, 泗河为南阳湖区重金属污染物的来源之一, 沉积物重金属各形态含量在垂向分布上规律性不明显, 且均主要以残渣晶格结合态存在, 5 种重金属元素中, Hg 残渣晶格结合态所占比重最小(约 30%), 具有较高的迁移性, 存在相对较大的生态风险。地积累指数法和潜在生态危害指数法研究结果表明, 河口区与湖心区表层沉积物均受 Hg 及 Cd 的污染较重, Pb、Cu、Cr 污染较轻, 潜在生态危害指数法所得污染级别较地积累指数法高。相关性分析表明, 沉积物 Cu、Pb、Cd、Cr、Hg 总量、可交换态、有机物及硫化物结合态、残渣晶格结合态含量与沉积物孔隙度、有机质相关系数多为正值, 同粒度相关系数多为负值, 同碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的相关系数各异, 无明显规律。

关键词: 重金属; 形态分析; 风险评价; 相关性分析; 理化性质; 沉积物; 南四湖

文章编号: 0253-2468(2015)05-1408-09 中图分类号: X171, X522 文献标识码: A

Comparison of sediment heavy metal fractions at estuary and center of Nanyang Zone from Nansi Lake, China

ZHANG Zhihui^{1,2}, LI Bao^{1,*}, LIANG Renjun¹

1. Shandong Provincial Key Laboratory of Water and Soil Conservation & Environmental Protection, School of Resources & Environment, Linyi University, Linyi 276005

2. Institute of Population, Resource and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250014

Received 13 June 2014; received in revised form 4 September 2014; accepted 9 September 2014

Abstract: The distribution of internal pollutant such as sediment heavy metal may have large difference due to the heterogeneity of sedimentary between estuary and central of the lake. In order to compare the difference of sediment heavy metal fractions from different hydrodynamic action areas, intact in situ sediment cores were collected by core sampler from the center and estuary of Nanyang Zone from Nansi Lake. The inter-relationship of metal fractions and their correlation with sediment physicochemical properties was studied. Besides, the recent pollution level and potential ecological risk of heavy metals in surface layer of sediment were also evaluated. Results showed that except Cd, contents of Cu, Pb, Cr and Hg from estuary sediments were higher than those from sediments in the center, due much to the fact that Sihe River is one of the main pollution sources of heavy metals. The vertical distributions of metal fractions did not have similar distribution patterns, and the contents of residual forms were the highest. Among the five types of heavy metals, the content of residual fraction of Hg was the lowest, accounting for 30% of total content with higher mobility and ecological risk. The results from the geoaccumulation index and the potential ecological risk index both indicated that Hg and Cd from surface 0~4 cm sediment layer at estuary and center of Nanyang Zone had high risk, while Cu, Pb and Cr had low risk, and the pollution levels from potential ecological risk index were higher than those from

基金项目: 国家自然科学基金(No.21207058, 41303061); 山东省科技发展计划项目(No.2013GSF11701)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.21207058, 41303061) and the Shandong Province Science and Technology Development Project (No.2013GSF11701)

作者简介: 张智慧(1989—), 男, E-mail: zhangzhihuixy@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: lb8129@sina.com

Biography: ZHANG Zhihui (1989—), male, E-mail: zhangzhihuixy@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: lb8129@sina.com

the geoaccumulation index. Correlation analysis showed that most correlation coefficients of the total content, exchangeable form content, organic and sulfide binding form content and residual form of Cu, Pb, Cd, Cr, Hg in sediments with sediment porosity and organic matter were positive and negative with grain size of sediment, while the carbonate binding form and Fe-Mn oxides binding form with them were in any size, reflecting no significantly laws.

Keywords: heavy metals; fraction analysis; risk assessment; correlation analysis; physicochemical property; sediment; Nansi Lake

1 引言 (Introduction)

沉积物是水环境中重金属污染物的汇和源,是指示水体环境质量的重要影响因子,其重金属形态和分布往往能够反映自然和人类活动对水体的影响,展现水环境重金属污染的现状与历史 (Palma *et al.*, 2014; Fukue *et al.*, 2006; 刘恩峰等, 2007). 研究发现,重金属可通过多种途径进入湖泊水体,并通过一系列物理化学作用产生迁移或沉积,其中大部分被悬浮颗粒物吸附,并在一定的水动力条件下搬运并沉降积累于沉积物中,在某些条件下,99%的水体重金属能以各种形态被沉积物存储 (Hang *et al.*, 2009; Salomons *et al.*, 1995). 对湖泊而言,入湖河口是沉积物在空间分布变化较为明显的区域,由于河水入湖后流速骤减,该区域堆积了分选较好的砂与砾石,且较湖心流速大、搅动较强、氧化条件好,而湖心区湖流较弱,湖水的活动能量最低,沉积物质地更细,氧化条件差 (罗建宁等, 1987; 范成新等, 2009). 这一系列因素造成两区域不同的沉积现状,左右着重金属的赋存. 因此,湖泊环境中,河口区与湖心区沉积物重金属的潜在危害和沉积序列可能存在较大差别. 重金属对环境的危害除了与其总量有关外,更大程度上取决于其在环境系统中的形态和分布,后者决定了重金属在环境中可能的迁移转化行为、潜在毒性和生物活性等 (章骅等, 2011), 其元素赋存形态是判断沉积物中重金属的毒性响应及生态风险的重要指标 (Kwon *et al.*, 2001). 湖泊中的重金属可与悬浮物和沉积物以附着、包裹甚至晶格原子形式结合,悬浮颗粒的稳定沉降使得重金属在湖泊沉积物中具有累积特征,重金属入湖携带源的位置和强度往往使得其在不同区域和沉积物层次中的赋存形态及含量上表现出差异,造成空间分布的不均一性 (范成新等, 2009), 因此,对沉积物重金属的形态分析具有重要意义. 作为南水北调东线工程最重要的输水通道和京杭大运河最重要的航运路段,对南四湖沉积物典型重金属污染物的形态和污染程度进行分析评价,并探讨其与沉积物理化性质的关系意义重大. 近年来,对南四湖表层沉积物重金属总量的时空分布已有一定研究 (刘恩峰

等, 2010; 李爽等, 2012; 李志建, 2011), 而对河口区与湖心区沉积物重金属赋存形态的空间分布特征及其差异探讨尚未见报道.

因此,本文以南四湖污染最为严重的南阳湖区 (刘恩峰等, 2010; 杨丽原等, 2003; 王志齐等, 2013) 为研究对象,采用柱状沉积物采样器获取沉积环境差异明显的河口及湖心沉积物原位柱样,对沉积物中重金属的含量、赋存形态及潜在生态风险进行分析和评估,并探讨河口区与湖心区沉积物重金属赋存形态与沉积物孔隙度、有机质和粒度的相关性. 以期评价南四湖南阳湖区沉积物重金属的污染状况与潜在释放能力提供依据,并为南阳湖区沉积物治理与水环境保护提供数据支持.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 采样点选取

南四湖是我国华北平原上面积最大的淡水湖,由南阳、独山、昭阳和微山 4 个湖区相互串联而成,平均水深约 1.46 m,是南水北调东线工程的重要调蓄枢纽,京杭大运河的北端航线穿湖而过. 南阳湖位于南四湖最北端,靠近济宁市,在 4 个湖区中污染最为严重. 根据相关资料和现场考察,并为了突出采样区域的水动力差异性,分别在湖心区和泗河河口区设置代表性采样点,具体位置见图 1. 河口区和湖心区采样点的经纬度分别为: NYH1 (35° 13' 11.0" N, 116° 39' 51.1" E) 和 NYH2 (35° 9' 26.7" N, 116° 39' 50.9" E), 采样时发现两处沉积物的分层和泥沙沉积序列明显不同.

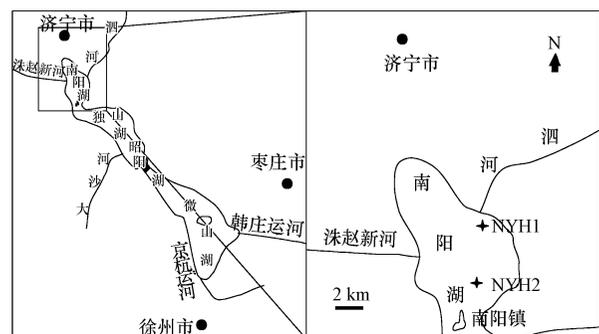


图 1 南阳湖区采样点分布图

Fig.1 Sampling point distribution of Nanyang Lake

2.2 沉积物的采集与预处理

2013年4月在采样点用柱状沉积物采样器(装有 $\phi 85\text{ mm}\times 600\text{ mm}$ 有机玻璃管)采集沉积物柱样,每点采集3根平行样,上部用原点位湖水注满后两端用橡胶塞塞紧,垂直放置,小心带回实验室,在室内按0~2 cm、2~4 cm、4~6 cm、6~8 cm、8~10 cm和10 cm以下间距为5 cm进行切样,切好的沉积物样装入PE袋中保存.部分沉积物用于理化指标的测定,其中,孔隙度用烘干法测定(Urban *et al.*, 1997),有机质以烧失重(LOI)表示(朱广伟等, 2003),粒度用激光粒度仪分析(胡宗杰等, 2013);部分沉积物自然风干至恒重,研磨后过100目筛备用.

2.3 沉积物重金属形态分析

用 Tessier 五步分级提取法(Tessier *et al.*, 1979)对沉积物进行重金属形态含量分析,该法将重金属形态分为金属可交换态、碳酸盐结合态、铁/锰氧化物结合态、有机质及硫化物结合态和残渣晶格结合态5种.用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-OES VISTA-MPX, 美国 Varian 公司)检测重金属 Cu、Pb、Cd、Cr 和 Hg 各形态的含量.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 沉积物理化性质垂向分布特征

由图2可知,南阳湖区河口与湖心沉积物孔隙度、有机质及粒度空间分布明显不同.45 cm以上,河口区(NYH1)孔隙度及有机质均明显小于湖心区(NYH2),垂向分布上,河口区沉积物孔隙度及有机质含量从表层向下45 cm范围内较小且均一,45 cm以下突然增高;湖心区沉积物孔隙度、有机质含量较大,且有随深度增大而递减的趋势.河口区沉积物粒度中值粒径垂向上变化范围较大(18.13~263.37 μm),维持在中粉砂至细沙水平,湖心区沉积物粒度中值粒径变化范围较小(6.47~28.89 μm),主要维持在极细粉砂至中粉砂水平.河口区25 cm以上沉积物粒度很大,25 cm以下明显减小,湖心区40 cm以上沉积物质地均一且粒度小,随着深度进一步增加,河口区和湖心区沉积物粒度较为接近,粒径进一步降低,在含量占比中,粘土与极细粉砂含量逐渐增加.河流湖泊沉积物粒度分布特征蕴含水动力强弱信息(殷志强等, 2009),粒度垂向分布的差异反映出河口区与湖心区水动力作用存在强烈差异,分别形成特征各异的沉积物分层,并对重金属垂向分布产生一定影响.

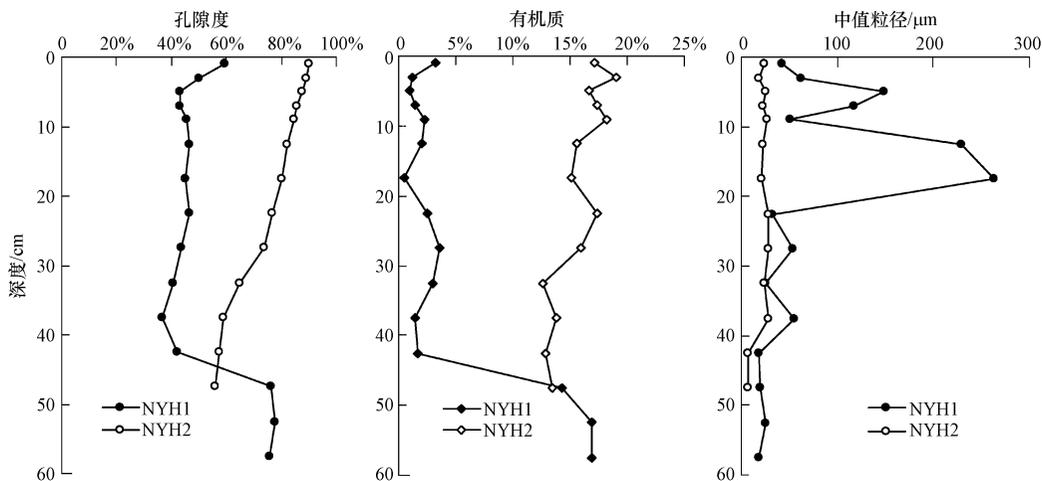


图2 南阳湖区沉积物理化性质垂向分布

Fig.2 Vertical distribution of sediment physicochemical properties of Nanyang Lake

3.2 重金属形态垂向分布特征

3.2.1 Cu 形态垂向分布特征 由3图可见,河口区(NYH1)沉积物 Cu 各形态含量在垂向上较湖心区(NYH2)变化波动大,Cu 各类形态中,两个点位均以残渣晶格结合态占比最大,约为50%以上,之后依次为有机质及硫化物结合态、碳酸盐结合态、

金属可交换态、铁锰氧化物结合态.垂向分布上,河口区沉积物 Cu 含量除铁锰氧化物结合态外,其它各形态均有随深度增加而减小的趋势,表明泗河口区域 Cu 污染近几年有加重的趋势;铁锰氧化物结合态含量垂向分布规律不明显,散落分布在一些沉积层中,可能与锰铝氧化物对不同浓度 Cu 离子吸

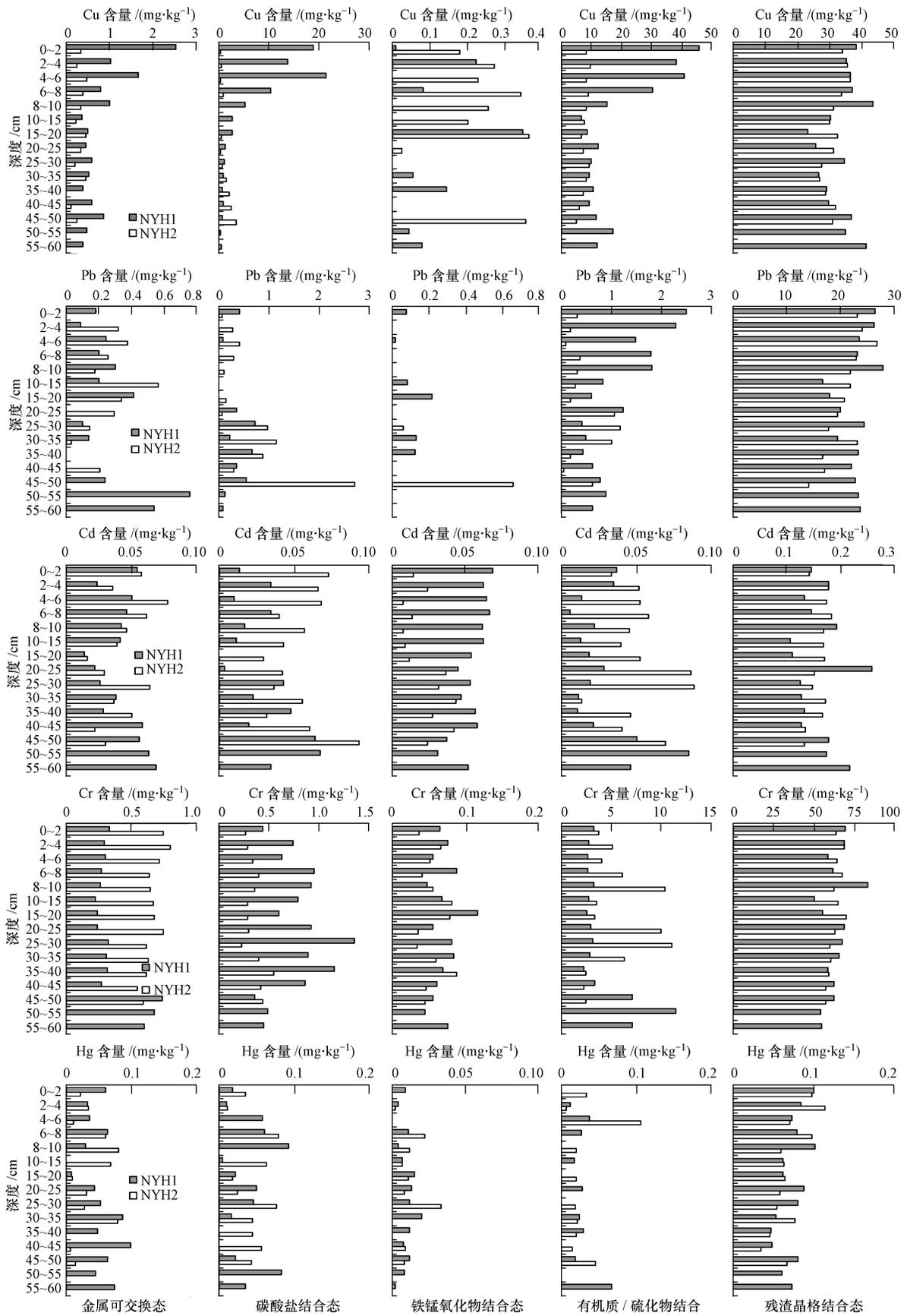


图3 南阳湖区沉积物重金属形态与含量垂向分布

Fig.3 Vertical distribution of sediment heavy metal forms and their contents in Nanyang Lake

附不均一有关(任理想,2008).湖心区沉积物 Cu 金属可交换态、有机质及硫化物结合态、残渣晶格结合态垂向上含量变化较小,这与湖心区水动力小,沉积环境稳定,沉积物粒度小且波动弱等有关;碳酸盐结合态明显呈随深度增加而增加的趋势,这可能与碳酸盐矿物含量随深度增加有关.

3.2.2 Pb 形态垂向分布特征 Pb 各种形态含量中,残渣晶格结合态占比最高,超过 90%,其次为有机质及硫化物结合态,其他 3 种形态占比较小.河口区有机质及硫化物结合态呈由表层向下波动下降的趋势,而湖心区相反,随深度增加呈增加的趋势.湖心区残渣晶格结合态表现为由上向下递减的趋势,表明其受外源污染的累积特性;河口区残渣晶格结合态 Pb 含量相比较湖心区偏高,表明泗河是南阳湖 Pb 污染的重要来源之一;河口区残渣晶格结合态 Pb 含量在 10~20 cm 处有所降低,与该层沉积物粒度突然增大相一致.

3.2.3 Cd 形态垂向分布特征 Cd 的 5 种形态含量中,残渣晶格结合态占比约 50%,其它 4 种形态含量基本一致,差异不明显,与 Cu、Pb 的形态占比有明显差别.除铁锰氧化物结合态外,河口区各种形态含量总体较湖心区低,表明泗河不是南阳湖重要的 Cd 污染来源.河口区与湖心区 Cd 各形态垂向分布规律不明显,波动性强.河口区在 10~20 cm 各形态含量明显降低,可能受粒度影响明显.湖心区有机质及硫化物结合态含量在垂向上明显较河口区大,与湖心区有机质层厚,有机质含量高相一致.

3.2.4 Cr 形态垂向分布特征 Cr 的 5 种形态含量以残渣晶格结合态最多,占比在 80%以上,铁锰氧化物结合态含量最低.河口区、湖心区的金属可交换态与碳酸盐结合态富集程度呈相反趋势,金属可交换态呈现河口区垂向各层普遍低于湖心区,而碳酸盐结合态呈现湖心区低于河口区.这可能是由于河流冲刷所携带的泥沙导致河口区碳酸盐矿物比湖心区高.河口区金属可交换态和有机质及硫化物结合态在 45 cm 以上波动不明显,可能与该层沉积物孔隙度大,各层相互交换影响较大有关.

3.2.5 Hg 形态垂向分布特征 Hg 各形态含量中,残渣晶格结合态占比较大,在 30%左右;其他形态含量在各层分布波动性强,没有明显规律.湖心区残渣晶格结合态含量垂向上大体呈由表层向下递减趋势,河口区残渣晶格结合态垂向分布较为波动,可能与河口区受外源输入影响较大有关.

3.3 表层沉积物重金属污染风险评价

关于沉积物重金属对环境及生态的污染危害程度,前人提出了很多评价方法,地积累指数法与生态危害指数法因简单易行而被广泛应用.其中,地积累指数法能给出很直观的重金属污染级别,但该方法侧重单一金属元素;生态危害指数法包含有生物有效性和相对贡献比例及地理空间差异等特点,能够综合反应沉积物中重金属对生态环境的影响,但其生物毒性加权系数存在主观性.因此,以地积累指数(I_{geo})和生态风险指数(RI)相互补充进行风险评价更为合理(范成新等,2009;沈吉等,2008).根据南四湖地区原为黄河泛滥平原,因此,本研究采用黄河干流沉积物的化学元素含量作为湖泊沉积物中元素分析的环境背景值,具体见表 1(张朝生等,1998).南四湖重金属生物毒性响应因子分别为:Cu 5, Pb 5, Cd 30, Cr 2, Hg 30(沈吉等,2008;余辉等,2011).表层沉积物对上覆水影响最为直接,分析深度一般为表层 3 cm 左右,本文选择表层 0~2 cm 和 2~4 cm 两层沉积物重金属含量的平均值进行分析,得到各元素平均含量及其富集系数(即重金属实测含量与环境背景值比值)见表 1.通过相关公式(胥焘等,2014;毛志刚等,2014)计算表层沉积物 I_{geo} 和潜在生态风险因子 E_i 、生态风险指数 RI,结果见表 2.

从表 1 可以看出,沉积物各重金属含量与富集系数与前人的研究结果较为接近(李志建,2011),5 种元素中,Hg 的富集最严重,河口区(NYH1)和湖心区(NYH2)的富集系数分别高达 11.01 和 11.86.表 2 中,利用地积累指数法对沉积物重金属污染进行评价,Cu 在河口区(NYH1)污染程度为无-中,重于湖心区,表明泗河有受 Cu 污染的可能性;Pb 污染程度为无-中,河口区重于湖心区;Cr 未有污染,Cd 与 Hg 在河口与湖心污染均较重,达到中-强污染水平,与李爽等(2012)的研究结果一致.从潜在生态风险因子来看,河口区与湖心区表层沉积物 Cu、Pb、Cr 都为轻微生态污染,湖心区 Cu 由地积累指数评价的无污染变为潜在生态危害指数评价的轻微污染,说明潜在生态危害指数评价体系对污染物富集的影响更为敏感.潜在生态风险因子中 Cd 与 Hg 分别为强级和极强级生态污染,均高于地积累指数评价法,这说明潜在生态危害指数法更注重污染对生态的危害,同时,生物毒性加权系数亦具有一定的主观性.从总的生态风险指数 RI 看,南阳湖区受到强

的重金属污染危害,其中,Hg 是最主要的生态风险贡献因子,但这一结论需与地积累指数法结合评价。另外,沉积物中重金属元素各形态组成差异较大,各形态迁移转化能力不同,评价时需综合考虑以上因素才能对其生态风险做出更科学的评价(刘恩峰等,2007;田林锋等,2012)。由南阳湖区沉积物 Cu、

Pb、Cd、Cr、Hg 的形态分析得知,Cu、Pb、Cd、Cr 各形态含量中,残渣晶格结合态占比最大,多在 50% 以上,4 种元素的迁移性和生物可利用性不高,发生复溶并产生风险的可能性不大;Hg 残渣晶格结合态占比 30% 左右,有较高的迁移性,存在生态风险相对较大,应予以重视。

表 1 南阳湖表层沉积物(0~4 cm)重金属含量及富集系数

Table 1 Contents of 0~4 cm surface sediment heavy metals and their enrichment factor in Nanyang Lake

点位	平均含量/(mg·kg ⁻¹)					富集系数				
	Cu	Pb	Cd	Cr	Hg	Cu	Pb	Cd	Cr	Hg
NYH1	96.77	29.16	0.326	73.27	0.165	2.95	1.94	4.23	1.22	11.01
NYH2	44.46	24.24	0.339	71.88	0.177	1.31	1.62	4.40	1.20	11.86
背景值/(mg·kg ⁻¹)	33.90	15.00	0.077	60.00	0.015					

表 2 南阳湖表层沉积物(0~4 cm)地积累指数 I_{geo} 及潜在生态风险指数 RI

Table 2 Index of geoaccumulation (I_{geo}) and potential ecological risk index (RI) of heavy metals in 0~4 cm surface sediment of Nanyang Lake

点位	潜在生态风险因子 E_i					RI	地积累指数 I_{geo}				
	Cu	Pb	Cd	Cr	Hg		Cu	Pb	Cd	Cr	Hg
NYH1	14.75	9.72	126.90	2.44	330.31	484.09	0.93	0.37	1.50	-0.30	2.87
	(轻微)	(轻微)	(强)	(轻微)	(极强)	(强)	无(-中)	(无-中)	(中)	(无)	(中-强)
NYH2	6.55	8.16	132.00	2.41	355.82	504.85	-0.19	0.11	1.55	-0.32	2.98
	(轻微)	(轻微)	(强)	(轻微)	(极强)	(强)	(无)	(无-中)	(中)	(无)	(中-强)

注:括号中为污染等级。

以上两种方法对重金属污染等级的评估并不完全一致,总体上潜在生态风险指数法评级较高,其原因是该方法不仅考虑了外源重金属的富集,还考虑了不同重金属潜在生物毒性的影响。生物毒性响应因子较大的元素应优先考虑潜在生态风险评价所评定的等级,当然,相应元素的生物毒性响应因子应进一步研究修正,力求更加客观。

3.4 重金属赋存形态与沉积物理化性质的相关性

南阳湖河口区与湖心区沉积物重金属 Cu、Pb、Cd、Cr、Hg 各形态含量与沉积物理化性质(孔隙度、有机质、粒度)的相关性分析见表 3。为使分析结果具有较大代表性,将河口区与湖心区各分层数据统一整理分析。从表 3 可以看出,孔隙度、有机质与重金属各赋存形态含量的相关系数多为正值,而粒度与重金属形态的相关系数多为负值。沉积物重金属向上覆水的扩散与间隙水和上覆水界面的浓度梯度有关(刘恩峰等,2010;李宝等,2008),孔隙度越大表明沉积物污染物向上覆水释放的潜能越大,直接导致沉积物污染物含量有所降低。有机质含量高直观体现在有机质及硫化物结合态的赋存上,而该种形态受人为因素影响明显,南四湖南阳湖区沉积物污染较重,有机质含量较高,有机质及硫化物结

合态含量亦仅次于残渣晶格态,间接相关表现出有机质与重金属各赋存形态含量的正相关。沉积物粒径对其表面物理化学性质、比表面积和表面自由能等均有重要影响,进而影响其对污染物的吸附、解吸和迁移,是影响沉积物中污染物含量最重要的控制参数。通常情况下,沉积物颗粒物粒径越小,吸附性越好(吴俊锋等,2011)。重金属更倾向于被吸附和分布于细颗粒物中,其沉淀和迁移过程更多地受沉积粒度效应影响(Lee *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2006),这也佐证了粒度与重金属赋存的负相关性。孔隙度、有机质同粒度的相关系数分别为-0.462 和 -0.575,分别在 0.05 水平和 0.01 水平呈负相关,表明粒度越大,孔隙度越小,有机质含量越低。有机质通过吸附、络合等作用沉降固定于沉积物(朱广伟等,2001),因此,粒度越小,对于有机质的吸附固定作用越强。

孔隙度、有机质与 5 种重金属元素总量、金属可交换态、残渣晶格结合态相关系数为正值,而与铁锰氧化物结合态相关系数为负值。钟晓兰等(2009)的研究表明, MnO_x 含量是影响重金属含量的主要因素之一。有机质与有机物及硫化物结合态呈正相关,在一定情况下,有机质可以成为沉积物中重金属总

量及赋存形态的主要环境影响因子(王鸣宇等, 2011). 孔隙度、有机质与碳酸盐结合态相关关系因重金属元素而异, 没有明显规律.

Cu、Pb、Cd、Cr、Hg 元素总量与粒度相关系数为负值, 沉积物粒径越大, 重金属含量越低, 这与李亚南等(2012)对长江三角洲沉积物柱样关于重金属总量垂向分布的研究结果一致. 陈岩等(2014)对矿区土壤的研究表明, 金属元素在较细粒级上的累积作用明显强于粗粒级. 从表 3 可以看出, 沉积物粒度对金属可交换态、残渣晶格态、有机物及硫化物结合态的相关系数也为负值. Hg 和 Cd 在南阳湖区污染较另外 3 种元素严重, 其总量与粒度所表现出的相关性更强(相关系数分别为-0.479 和-0.637), 表明污染较重的元素受粒度的影响更为明显. 5 种重金属的铁锰氧化物结合态含量与粒度的相关性表现出不同于其它形态的特征, 相关系数为正值, 大小各异, 重金属铁锰氧化物结合态含量主要受沉积物中锰铝氧化物的含量控制. 5 元素碳酸盐结合态与孔隙度、有机质及粒度的相关关系各异, 规律不明显.

综合上述相关性分析发现, 孔隙度、有机质及粒度与重金属的赋存有不同相关性. 南四湖南阳湖区河口与湖心沉积物理化性质差异明显, 孔隙

度、有机质及粒度都有较大差异, 因此, 对于同一湖区不同沉积环境区域的沉积物应采取不同治理对策, 应充分考虑其污染现状与沉积环境. 原则上, 河口区表层沉积物因粒度更大, 孔隙度、有机质含量更低, 重金属污染物的赋存应更低, 相较沉积物底层污染反而可能更小, 湖心区则有可能相反. 但这一结论在重金属赋存形态的垂向分布上规律并不明显, 这可能与河流的污染现状及流域沉积等因素有关(沈吉等, 2008; 刘良等, 2013).

重金属元素各形态含量同孔隙度、有机质、粒度 3 种沉积物理化指标间的相关系数各异, 且三者对两区域重金属赋存的影响大小也各异, 这表现出自然环境的复杂性. 本文仅选取了 3 个较有参照性的因素进行分析, 影响重金属各形态赋存的因素还有很多, 如沉积物晶相、矿物组成、沉积物碳酸盐、铁锰氧化物的含量等. 各因素之间的相互影响也会削弱某一因素同重金属形态含量之间的相关性, 如此处粒度值的选择为中值粒径, 可能未完全体现出粘土含量对重金属赋存形态的影响等. 姚书春等(2005)对南太湖沉积岩芯中重金属元素的研究显示, 重金属元素含量与粘土含量呈正相关, 因此, 探究重金属赋存形态的影响因素不仅复杂且任务艰巨.

表 3 沉积物重金属各形态与理化性质相关性分析

Table 3 Relationship of sediment heavy metal forms with sediment physicochemical properties

		金属可 交换态	碳酸盐 结合态	铁锰氧化物 结合态	有机质及 硫化物结合态	残渣晶格 结合态	总量
Cu	孔隙度	0.282	-0.395 *	-0.377 *	-0.201	0.201	0.242
	有机质	0.392 *	-0.530 **	-0.103	0.480 **	0.093	0.216
	粒度	-0.088	0.031	0.332	-0.215	-0.184	-0.279
Pb	孔隙度	0.418 *	0.079	-0.248	-0.388 *	0.128	0.054
	有机质	0.340	0.146	-0.103	0.529 **	-0.108	0.167
	粒度	-0.098	-0.379 *	0.760 **	-0.142	-0.319	-0.327
Cd	孔隙度	0.414 *	0.557 **	-0.818 **	0.672 **	0.354	0.590 **
	有机质	0.355	0.681 **	-0.840 **	0.754 **	0.311	0.627 **
	粒度	-0.374 *	-0.557 **	0.485 **	-0.469 *	-0.462 *	-0.637 **
Cr	孔隙度	0.914 **	-0.835 **	-0.409 *	0.586 **	0.047	0.286
	有机质	0.971 **	-0.804 **	-0.451 *	0.620 **	0.104	0.156
	粒度	-0.581 **	0.301	0.497 **	-0.382 *	-0.378 *	-0.473 *
Hg	孔隙度	0.374 *	0.031	-0.072	0.168	0.241	0.166
	有机质	0.079	0.119	-0.039	0.188	0.013	0.118
	粒度	-0.485 **	-0.139	0.017	-0.113	-0.375 *	-0.479 **

注: $n=28$, * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关, ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关.

4 结论(Conclusions)

1)南四湖南阳湖区河口与湖心沉积物孔隙度、有机质及粒度垂向分布特征有明显差异,湖心区沉积物孔隙度及有机质呈现由表层向下逐渐降低的趋势,河口区沉积物在 45 cm 以上变化规律不明显,且两项指标均较湖心区偏低,45 cm 以下含量突然上升.河口区与湖心区沉积物粒度均有随深度增加而减小的趋势,但河口区沉积物粒度明显较湖心区大,且随深度变化波动较大.

2)除 Cd 外,河口区沉积物 Cu、Pb、Cr、Hg 总量均较湖心区高,泗河为南阳湖区重金属污染的主要来源之一.重金属各形态含量中,残渣晶格结合态占比最大,除 Hg 外,多超过 50%,Hg 具有较高的迁移性,存在的生态风险相对较大.沉积物重金属各形态含量随深度变化规律各异.

3)地积累指数法表明,南阳湖受 Hg 及 Cd 的污染较重,其次是 Pb、Cu 及 Cr 无明显污染特征.潜在生态危害指数法显示,南阳湖受 Hg 及 Cd 的污染较重,Pb、Cu 及 Cr 为轻微污染.潜在生态危害指数法更加注重元素对生态的危害,污染级别判定较地积累指数法高,将两种方法结合进行评价尤为必要.

4)沉积物 Cu、Pb、Cd、Cr、Hg 重金属总量、金属可交换态、残渣晶格结合态同沉积物孔隙度、有机质相关系数多为正值,同粒度相关系数多为负值;有机质与有机物及硫化物结合态相关系数为正值;碳酸盐结合态与孔隙度、有机质及粒度的相关关系各异,规律不明显.河口与湖心沉积物理化性质差异明显,沉积物重金属赋存形态亦有所差别,同一湖泊不同沉积环境区域沉积物内源污染应采取不同治理对策.

责任作者简介:李宝,博士,副教授,主要研究方向为沉积物/水界面过程,已发表论文 30 余篇.

参考文献(References):

陈岩,朱先芳,季宏兵,等.2014.北京市得田沟和崎峰茶金矿周边土壤中重金属的粒径分布特征[J].环境科学学报,34(1): 219-228

范成新,张路.2009.太湖—沉积物污染与修复原理[M].北京:科学出版社.153-155

Fukue M, Yanai M, Sato Y, *et al.* 2006. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments[J]. Journal of Hazardous Materials, 136(1): 111-119

Hang X S, Wang H Y, Zhou J M, *et al.* 2009. Characteristics and

accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant[J]. Journal of Hazardous Materials, 163(2/3): 922-930

胡宗杰,颜佳新,韩鸿印.2013.湖泊沉积物粒度分析前处理过程中絮凝现象的消除方法研究[J].湖泊科学,25(2): 243-249

Kwon Y T, Lee C W. 2001. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation [J]. Microchemical Journal, 70(3): 255-264

Lee S J, Kim J H, Chang Y S, *et al.* 2006. Characterization of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in different particle size fractions of marine sediments [J]. Environmental Pollution, 144(2): 554-561

李宝,丁士明,范成新,等.2008.滇池福保湾沉积物-水界面微量重金属扩散通量估算[J].环境化学,27(6): 800-804

李爽,张祖陆.2012.南四湖表层底泥重金属空间分布及污染程度评价[J].水资源保护,28(4): 6-11

李亚南,高抒.2012.长江水下三角洲沉积物柱状样重金属垂向分布特征[J].海洋通报,31(2): 154-161

李志建.2011.南四湖沉积物内源污染释放规律与水质响应的关系研究[D].济南:山东大学

刘恩峰,沈吉,杨丽原,等.2007.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,28(6): 1377-1383

刘恩峰,沈吉,王建军,等.2010.南四湖表层沉积物重金属的赋存形态及底部界面扩散通量的估算[J].环境化学,29(5): 870-874

刘良,张祖陆.2013.南四湖表层沉积物重金属的空间分布、来源及污染评价[J].水生态学杂志,34(6): 7-15

罗建宁,肖永林,苏俊周,等.1987.昆明滇池水动力条件与沉积物特征[J].中国地质科学院成都地质矿产研究所所刊,(8): 89-108

毛志刚,谷孝鸿,陆小明,等.2014.太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J].环境科学,35(1): 187-193

Palma P, Ledo L, Soares S, *et al.* 2014. Integrated environmental assessment of freshwater sediments: a chemical and ecotoxicological approach at the Alqueva reservoir[J]. Environmental Geochemistry and Health, 36(2): 209-223

任理想.2008.土壤重金属形态与溶解性有机物的环境行为[J].环境科学与技术,31(7): 69-73

Salomons W, Stigliani W M. 1995. Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments: Risk assessment of delayed and non-linear responses, environmental science [M]. New York: Springer-Verlag. 331-343

沈吉,张祖陆,杨丽原,等.2008.南四湖—环境与资源研究[M].北京:地震出版社.141

Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, *et al.* 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 51(7): 844-851

田林锋,胡继伟,罗桂林,等.2012.贵州百花湖沉积物重金属稳定性及潜在生态风险性研究[J].环境科学学报,32(4): 885-894

Urban N R, Dinkel C, Wehrli B. 1997. Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake: I. Porewater profiles from dialysis samplers[J]. Aquatic Sciences, 59(1): 1-25

王鸣宇,张雷,秦延文,等.2011.湘江表层沉积物重金属的赋存形态

- 及其环境影响因子分析[J].环境科学学报,31(11): 2447-2458
- Wang S R, Jin X C, Bu Q Y, *et al.* 2006. Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2/3): 95-105
- 王志齐, 李宝, 梁仁君, 等. 2013. 南四湖沉积物磷形态及其与间隙水磷的相关性分析[J]. 环境科学学报, 33(1): 139-146
- 吴俊锋, 谢飞, 陈丽娜, 等. 2011. 太湖重污染湖区底泥沉积物特性[J]. 水资源保护, 27(4): 74-78
- 胥焱, 王飞, 郭强, 等. 2014. 三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析[J]. 环境科学, 35(4): 1502-1508
- 杨丽原, 沈吉, 张祖陆, 等. 2003. 南四湖表层底泥重金属污染及其风险性评价[J]. 湖泊科学, 15(3): 252-256
- 姚书春, 李世杰, 薛滨, 等. 2005. 南太湖沉积岩芯中金属和营养元素的垂向分布特征及其意义[J]. 生态环境, 14(2): 178-181
- 殷志强, 秦小光, 吴金水, 等. 2009. 中国北方部分地区黄土、沙漠沙、湖泊、河流细粒沉积物粒度多组分分布特征研究[J]. 沉积学报, 27(2): 343-351
- 余辉, 张文斌, 余建平. 2011. 洪泽湖表层沉积物重金属分布特征及其风险评价[J]. 环境科学, 32(2): 437-444
- 张朝生, 章申, 王立军, 等. 1998. 长江与黄河沉积物金属元素地球化学特征及其比较[J]. 地理学报, 53(4): 314-322
- 章骅, 何晶晶, 吕凡, 等. 2011. 重金属在环境中的化学形态分析研究进展[J]. 环境化学, 30(1): 130-137
- 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 2009. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 18(4): 1266-1273
- 朱广伟, 陈英旭. 2001. 沉积物中有机质的环境行为研究进展[J]. 湖泊科学, 13(3): 272-279
- 朱广伟, 高光, 秦伯强, 等. 2003. 浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征[J]. 水科学进展, 14(6): 714-719