

周春羊, 管冬兴, 韩永和, 等. 基于梯度扩散薄膜技术的太湖金属和营养盐区域污染特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1144–1152.

ZHOU Chun-yang, GUAN Dong-xing, HAN Yong-he, et al. Pollution characteristics of metals and nutrients in different regions of Lake Taihu based on diffusive gradients in thin-films technique[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1144–1152.

基于梯度扩散薄膜技术的太湖金属和营养盐区域污染特征分析

周春羊¹, 管冬兴¹, 韩永和¹, 潘岳¹, 房煦¹, 王兴雨¹, 郑建伦¹, 李亚青^{1,2},
魏天娇¹, 邹宜涛¹, 崔昕毅¹, 罗军^{1*}

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210023; 2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要:本研究利用梯度扩散薄膜技术(Diffusive gradients in thin-films, DGT)对太湖7个湖区的水体和沉积物中金属与营养盐有效态含量进行原位监测, 并分析污染物的区域特征。结果表明, DGT所测有效态浓度低于传统化学方法所提取浓度, 且能实现低浓度、多元素同时监测。具体来看, 太湖水体中金属的DGT有效态含量较低, 区域差别较小。沉积物中9种典型金属的DGT有效态含量排序为 $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{As} > \text{W} > \text{Co} > \text{Mo} > \text{Cu}$, 其中, Fe、As、Zn、Ni和W在竺山湾、梅梁湾和贡湖污染相对较重, 在湖心区、胥湖和东太湖污染相对较轻, 其余金属分布较平均且含量较低。与金属不同的是, 太湖水体中DGT所测的有效磷(P)含量整体较高, 最高值出现在贡湖, 达 $83.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。沉积物中DGT有效态P的区域分布更明显, 以竺山湾、梅梁湾和沿岸区污染相对较重, 最高值出现在竺山湾, 达 $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对比沉积物和水体中DGT有效态P含量发现, 竺山湾、梅梁湾和沿岸区沉积物可能是P的主要储存场所, 具有潜在释放风险。

关键词: 太湖; 梯度扩散薄膜技术(DGT); 沉淀状氧化铅吸附膜; 磷; 有效态含量; 区域污染

中图分类号: X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2016)06-1144-09 doi:10.11654/jaes.2016.06.017

Pollution characteristics of metals and nutrients in different regions of Lake Taihu based on diffusive gradients in thin-films technique

ZHOU Chun-yang¹, GUAN Dong-xing¹, HAN Yong-he¹, PAN Yue¹, FANG Xu¹, WANG Xing-yu¹, ZHENG Jian-lun¹, LI Ya-qing^{1,2}, WEI Tian-jiao¹, ZOU Yi-tao¹, CUI Xin-yi¹, LUO Jun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Concentrations of metals and nutrients in water and sediments from 7 different regions in Lake Taihu were measured using *in situ* diffusive gradients in thin-films (DGT) technique. Their regional pollution characteristics were evaluated. Results showed that the concentrations of metals and nutrients measured by DGT were lower than those by chemical extraction. Simultaneous measurements of multiple elements at ultra-low concentration levels were obtained using DGT. No obvious differences were found in DGT-measured concentrations of metals in water among 7 regions, while large differences were observed in DGT-measured concentrations of metals in sediments among these regions. Iron, As, Zn, Ni and W were heavily polluted in Zhushan Bay, Meiliang Bay and Lake Gong, compared to the central Lake, Lake Xu and East Lake Taihu. Overall, the order of DGT-measured concentrations of metals in sediments was $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{As} > \text{W} > \text{Co} > \text{Mo} > \text{Cu}$. Unlike metals, the average P concentrations measured by DGT in water were high, with the highest value ($83.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) appeared in Lake

收稿日期: 2016-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21477053)

作者简介: 周春羊(1991—), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 从事金属等无机物形态分析与地球化学行为研究。E-mail: zhouchy_91@sina.com

* 通信作者: 罗军 E-mail: esluojun@nju.edu.cn

Gong. As for DGT-measured P in the sediments, Zhushan Bay, Meiliang Bay and Coastal region were heavily polluted, with the highest value of $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ detected. By comparing P concentrations in sediments with those in water, it was found that the sediments in Zhushan Bay, Meiliang Bay and Coastal region probably acted as P sources, which potentially released P to the overlying water.

Keywords: Lake Taihu; DGT; precipitated zirconia gel; P; speciation; regional pollution

水体和沉积物是污染物迁移转化的主要介质。进入水体的金属和营养盐经复杂的生物地球化学过程后储藏于沉积物中,环境因子的变化下会重新释放出来,成为湖泊生态系统的内源污染物^[1-2]。水体和沉积物中金属及营养盐的环境行为,毒性和生物有效性不仅与其总量相关,更与其存在形态密不可分。鉴于存在形态在判断污染物毒性响应和生态风险中的重要性^[3-4],对水体和沉积物中金属及营养盐的生物有效性进行准确监测是实现湖泊生态系统污染评价的重要途径。

沉积物中控制金属和营养盐释放的主要过程包括:(一)从沉积物间隙水中向水体扩散,动力来源是沉积物与水体界面的浓度差^[5-6];(二)从沉积物固体颗粒的吸附位点向间隙水中释放,主要受外界环境因子变化的影响^[7]。由此可知,有效态金属和营养盐主要包括溶解态和固相中的可交换态,因此涉及固相到液相的吸附-解吸过程,这也给准确监测带来了更大的困难。目前,常用于形态分级的方法有 Tessier 等^[8]提出的 5 步提取法以及 1993 年欧共体简化的 3 步形态分类法,即 BCR 形态分析法^[9]。然而,以上方法是通过样品采集、冻干及化学提取后实现污染物分析,无法实现原位测定,且难以反映沉积物中金属和营养盐存在的真实形态。

梯度扩散薄膜技术(Diffusive gradients in thin-films, DGT)由英国科学家 Davison 和 Zhang 发明的一种被动采样技术^[10],已被证明可有效用于原位监测环境中有效态金属和营养盐的含量^[11-14]。与传统的形态分析技术相比,DGT 充分考虑了污染物从固相到液相的吸附-解吸过程,因而能更好地反映可被生物体吸收的污染物,即为有效态部分^[15-17],展现出巨大的优势和应用前景。

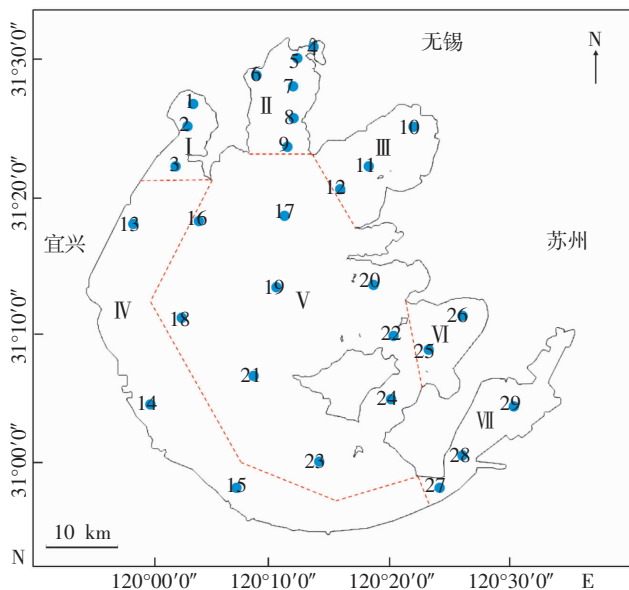
太湖位于我国长江三角洲平原上,是一个大型浅水湖泊,其水体和沉积物中的金属和营养盐污染已成为该湖生态环境的主要问题^[18-19]。本文以太湖水体和沉积物作为研究对象,将 DGT 技术运用到太湖生态系统有效态金属和营养盐(以 P 为代表)的原位监测,对太湖不同区域的水体和表层沉积物中有效态金属

和营养盐污染特征进行了比较分析,以期以太湖环境质量的区域治理与整体改进提供数据基础。

1 材料与方法

1.1 太湖区域划分与采样点分布

根据文献记载^[20],太湖的竺山湾(I)、梅梁湾(II)、贡湖(III)、沿岸区(IV)、湖心区(V)、胥湖(VI)和东太湖(VII)7 个区域受人类活动影响最大,水体质量较差,底泥分布集中且污染较重。本研究以上述 7 个区域作为采样点,采样时间为 2014 年 11 月,区域划分和采样点分布情况如图 1 所示。



I: 竺山湾 Zhushan Bay; II: 梅梁湾 Meiliang Bay; III: 贡湖 Lake Gong;
IV: 沿岸区 Coastal Region; V: 湖心区 Central Lake; VI: 胥湖 Lake Xu;
VII: 东太湖 East Lake Taihu

图 1 太湖区域划分和采样点示意图

Figure 1 Regional partition and sampling sites in Lake Taihu

1.2 DGT 装置的组装

DGT 装置主要由吸附膜、扩散膜和滤膜从里到外依次叠加而成,外面再扣上底座和盖子加以固定。本文采用两种 DGT 装置开展研究:以 Chelex 树脂(100 目, Bio-Rad, USA)为吸附材料,负载在吸附膜上制备而成(Chelex-DGT)^[21]和以淀状氧化锆(Precipi-

tated zirconia, PZ)为吸附材料,通过原位沉淀法制备吸附膜(PZ-DGT)^[22]。Chelex-DGT 主要用于金属阳离子的环境监测,而 PZ-DGT 主要用于含氧阴离子金属和P 的环境监测。吸附膜和扩散膜的具体制作步骤及滤膜的选择参考 Warnken 等^[21]和 Guan 等^[22]。DGT 装置的实体由三个 Chelex-DGT 和三个 PZ-DGT 组装成六面体(图 2),并附纽扣温度计(记录温度实时变化)^[23]。

1.3 水体原位测定

为更好地反映水体中金属与 P 的分布,本研究监测了 29 个点位上层(距水面 30 cm)和下层(距湖底 30 cm)水中待测物的 DGT 有效态含量,具体操作方法见图 2。将 DGT 装置置于 29 个位点后,准确记录放置时间,4 d^[24]后分别取回装置,用纯水冲洗窗口表面并密封保存。带回实验室后立即撬开盖子,取出其中的吸附膜放于洗脱液中洗脱,待测。对于 Chelex 吸附膜,采用 1 mL 的 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 洗脱,并用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION 300X, PerkinElmer, USA)测定洗脱液中的金属含量;对于 PZ 吸附膜,采用 10 mL 的 0.5 mol·L⁻¹ NaOH 洗脱,并用 ICP-MS 和紫外-可见分光光度计(UV-VIS, UV-2550, Shimadzu, Japan)测定洗脱液中金属与 P 的含量,洗脱时间为 24 h。

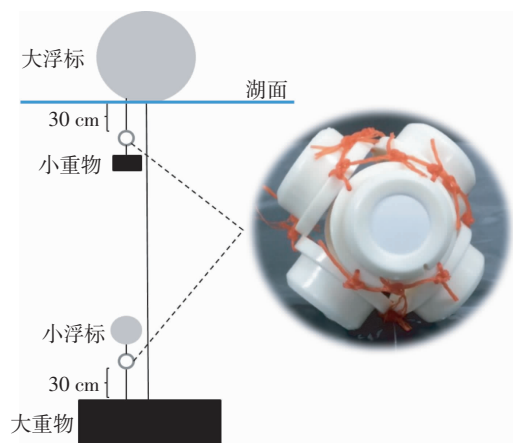


图2 水体原位测定操作图

Figure 2 Schematic view of *in situ* water monitoring using DGT

1.4 沉积物原位测定

每个采样点均用抓斗式重力采泥器采集表层 10 cm 沉积物样品,取出后立即用黑色密封袋封存。带回实验室后每采样点取 180 g 沉积物样品分 6 份分装于细胞培养皿中,其中三份放置 Chelex-DGT 测定,另三份放置 PZ-DGT 测定。具体操作步骤参考 Luo

等^[11]。准确记录每个装置的放置时间后,取出 DGT 装置,用超纯水冲洗窗口表面并撬开盖子,洗脱过程及测定过程同“1.3 水体原位测定”中的描述。

1.5 DGT 数据分析

由 DGT 测得的污染物浓度根据式(1),将 1.3 和 1.4 得到的吸附膜洗脱液中浓度转换成吸附膜上的吸附量^[25]。

$$M = C_e \times (V_e + V_{gel}) / f_e \quad (1)$$

式中: M 指吸附在吸附膜上污染物的质量; C_e 指洗脱液中污染物浓度; V_e 指洗脱液的体积; V_{gel} 指吸附胶的体积; f_e 指洗脱效率。

根据式(2),将吸附膜上的吸附量转换成 DGT 测定出的污染物浓度^[25];

$$C_{DGT} = M \times \Delta g / (D \times A \times T) \quad (2)$$

式中: C_{DGT} 是指 DGT 测出的浓度; M 是式(1)的计算值; Δg 是扩散膜和滤膜的总厚度; D 是污染物的扩散系数; A 是 DGT 装置的窗口面积; T 是放置时间。对于 Chelex-DGT 和 PZ-DGT 所测浓度计算过程涉及的具体参数值见表 1。

表1 Chelex-DGT 与 PZ-DGT 所测浓度计算过程涉及的相关参数

Table 1 Parameters used in concentration calculation of metals and P measured by Chelex- and PZ-DGT

项目	V_e /mL	V_{gel} /mL	f_e /%	D (E-6 cm ² ·s ⁻¹) at 25 °C	Δg /cm	A /cm ²
Chelex-DGT	Cu	1	0.16	80 ^a	6.23 ^a	0.088
PZ-DGT	As	10	0.16	96.9 ^b	6.32 ^b	0.088
	Mo			98.9 ^b	7.42 ^b	
	W			99.5 ^c	6.63 ^c	
	P			96.2 ^b	6.05 ^b	

上标 a, b 和 c 表示对应数据分别引自文献[26]、[22]和[27]。

2 结果与讨论

2.1 太湖水体中金属的有效态含量与分布

本研究采样点覆盖了太湖 7 个典型污染水平湖区^[20],共计 29 个点,其对应水体中 5 种典型金属的 DGT 有效态含量见表 2。根据国家地表水环境质量标准(GB3838),太湖水体中所监测到的金属的 DGT 有

表2 太湖不同采样点水体中5种典型金属的DGT有效态含量

采样点	金属阳离子/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$				含氧阴离子/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
	Cu	Zn	Pb	Ni	As
1	0.82±0.39	4.40±2.11	0.19±0.01	2.05±0.05	0.27±0.01
2	—	—	—	—	—
3	0.34±0.19	0.80±0.36	0.05±0.04	0.59±0.12	0.13±0.01
4	0.15±0.05	0.85±0.47	0.05±0.02	0.26±0.10	ND
5	0.39±0.05	2.72±1.22	0.35±0.16	0.45±0.10	0.25±0.02
6	0.41±0.30	1.68±0.37	ND	0.37±0.20	ND
7	0.38±0.02	1.01±0.18	0.05±0.01	0.27±0.01	0.26±0.01
8	0.61±0.42	2.40±1.49	0.21±0.02	0.61±0.27	0.27±0.01
9	0.23±0.02	ND	ND	0.39±0.03	0.18±0.01
10	0.36±0.02	1.48±0.01	0.05±0.02	0.71±0.04	0.12±0.05
11	0.28±0.03	1.73±0.17	0.05±0.03	0.48±0.28	0.27±0.06
12	0.40±0.03	0.88±0.02	1.54±0.15	0.25±0.07	0.26±0.10
13	—	—	—	—	—
14	0.22±0.01	0.51±0.19	ND	0.18±0.03	ND
15	0.19±0.11	0.65±0.16	ND	0.16±0.06	ND
16	—	—	—	—	—
17	0.34±0.06	1.62±0.93	0.10±0.02	0.42±0.24	0.19±0.03
18	0.22±0.01	1.09±0.27	ND	0.18±0.07	ND
19	0.29±0.02	ND	ND	0.25±0.14	0.24±0.08
20	0.23±0.09	0.18±0.08	ND	0.79±0.04	ND
21	0.45±0.03	1.12±0.09	ND	0.41±0.14	0.11±0.06
22	3.87±0.97	2.42±0.97	0.10±0.05	0.14±0.01	ND
23	0.21±0.02	0.11±0.06	ND	0.14±0.01	ND
24	0.26±0.19	0.67±0.07	0.03±0.01	0.17±0.01	ND
25	0.40±0.32	0.78±0.50	ND	0.19±0.11	ND
26	0.15±0.01	0.21±0.10	ND	0.10±0.04	ND
27	0.14±0.02	0.42±0.21	0.09±0.05	0.14±0.04	ND
28	0.13±0.01	1.22±0.03	0.04±0.02	0.27±0.09	ND
29	1.60±0.80	0.99±0.13	0.06±0.05	0.08±0.03	ND

注:“—”表示DGT装置未能回收成功,没有获得数值;ND表示浓度未检出(金属阳离子由Chelex-DGT测得,含氧阴离子由PZ-DGT测得,由于上下层水浓度无明显差异,固取平均值表示)。

效态含量均达标,与主动采样数据相比^[19,28-29],DGT检出含量更低,这可能是以下三点原因导致的:(1)DGT所检测到的有效态含量低于主动采样所检测的总量;(2)由于DGT放置期间风浪等因素影响,沉积物颗粒易混入上覆水中,从而吸附部分金属导致有效态含量降低;(3)DGT所测浓度反应放置时间内的平均值,与主动采样所得瞬时值有所差异。其中,DGT有效态Cu和Zn含量跨度范围较大,分别为0.13~3.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.11~4.40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,有效态Cu含量较高的点位为22

和29,对应的湖区为湖心区(V)和东太湖(VII),有效态Zn含量较高的点位为1、5、8和22,对应湖区为竺山湾(I)、梅梁湾(II)和湖心区(V)。相对而言,有效态Pb和As的含量跨度范围较小且在大部分区域未被检出,表明太湖水体整体受金属污染情况并不严重。

2.2 太湖沉积物中金属的DGT有效态含量与分布

2.2.1 太湖沉积物中金属阳离子的DGT有效态含量与分布

由于目前国内环境质量标准中尚无河流沉积物的质量标准,本研究所得数据主要基于彼此的相互比较,以揭示污染的相对情况。区别于水体,太湖不同湖区沉积物中金属阳离子的DGT有效态含量彼此差异明显(图3)。Fe和Mn是含量丰富的代表性元素,其水合氢氧化物是沉积物中重要的无机胶体,以针铁矿和水锰矿为主,它们巨大的比表面积及其表面化学活性使其具有对众多金属及营养盐较强的吸附能力,进而通过吸附解吸、共沉淀等作用影响沉积物中金属和营养盐有效态含量^[30]。太湖表层沉积物中DGT有效态Fe含量跨度为110~8700 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,较高的区域为竺山湾(I)、梅梁湾(II)和贡湖(III),平均含量分别为5100、5200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和3800 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,较低的区域为湖心区(V)和东太湖(VII),平均含量分别为690 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与Fe相比,DGT有效态Mn含量分布比较平均,跨度为1000~4000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;其中,较低的区域为湖心区(V),平均含量为1500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。DGT有效态Cu和Co含量较低,湖区之间差异不明显。DGT有效态Zn和Ni含量跨度较大,且表现出一定的规律性,即从前三个湾区(I、II、III)到胥湖和东太湖(VI、VII)含量逐渐降低;此外,竺山湾(I)有效态Zn和Ni含量均最高,分别为27 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和29 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而东太湖(VII)有效态Zn和Ni含量最低,分别为1.84 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (图3)。

总体而言,Zn、Co和Ni三种金属在太湖北部(竺山湾、梅梁湾和贡湖)区域沉积物中污染严重,而在湖心区、胥湖和东太湖污染较轻。Ren等^[31]也发现Zn和Ni在太湖北部的沉积物中污染严重。Fe和Mn在竺山湾、梅梁湾和贡湖区的含量也高于湖心区和东太湖,故存在进一步释放的潜在生态风险。然而,Cu在太湖整体含量较低,风险较低。这与陈春宵等^[32]研究结果相符,不同的是,作者监测到太湖表层沉积物中总Pb含量具有空间分布差异,且在北部与西部沿岸地区存在潜在释放风险,这可能是因为Pb在沉积物中更多以Fe/Mn结合态和残渣态存在,有效态含量过

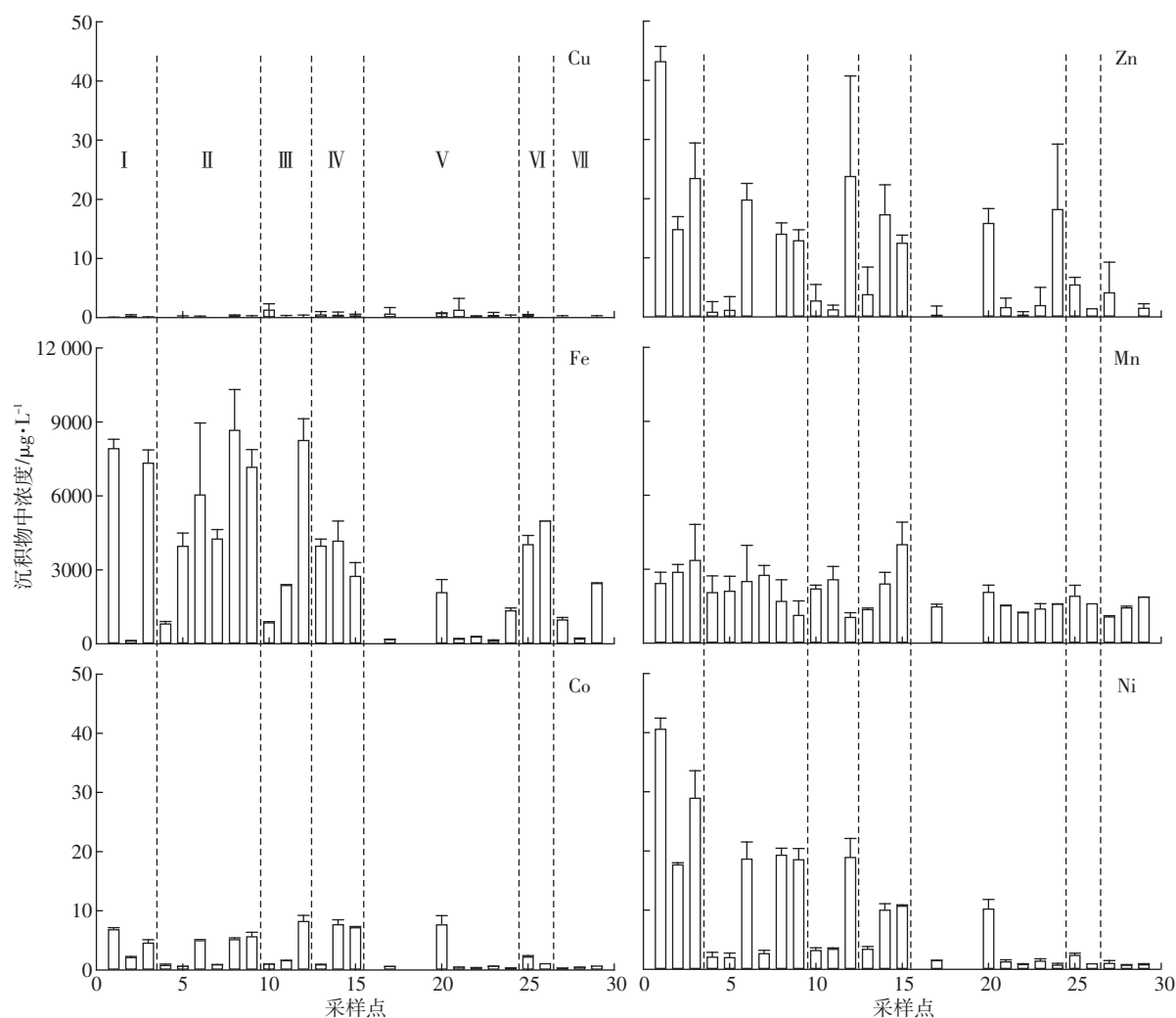


图3 太湖沉积物中6种典型金属阳离子的DGT有效态含量(Chelex-DGT测得)

Figure 3 Concentrations of six metals measured by Chelex-DGT in sediments

低,并未被DGT检出。

2.2.2 太湖沉积物中金属含氧阴离子的DGT有效态含量与分布

区别于金属阳离子,含氧阴离子由于带负电荷且存在多种价态(如 AsO_2^- 、 AsO_4^{3-} 等),在环境中迁移转化更加复杂且彼此差异更大,通常会与其他金属氧化物形成共沉淀存在于沉积物中^[33]。环境中含氧阴离子的DGT有效态含量主要受pH,氧化还原电位,Fe/Mn氧化物含量,有机质以及不同阴离子之间竞争效应的影响,存在较大的空间异质性(由于沉积物为还原条件,本文中涉及的含氧阴离子若未特别注明,皆为还原价态)。结果表明,太湖不同湖区沉积物中不同含氧阴离子的DGT有效态含量差异明显(图4)。其中,有效态As在竺山湾(I)、梅梁湾(II)和沿岸区(IV)含量较高,平均含量分别为 $19.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $15.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $19.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,在

胥湖(VI)和东太湖(VII)含量较低,平均含量分别为 $4.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。有效态W表现出类似现象,在竺山湾(I)和沿岸区(IV)含量较高,平均含量分别为 $16.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而在贡湖(III)、湖心区(V)、胥湖(VI)和东太湖(VII)含量较低,平均浓度皆低于 $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对于元素Mo,全湖有效态含量分布平均且最高浓度不超过 $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,无污染迹象。

总体而言,As和W两种金属在竺山湾、梅梁湾和沿岸区沉积物中污染较重,在贡湖、胥湖和东太湖污染较轻,Mo在全湖分布无明显差异。这与王海等^[4]研究结果一致,不同的是,本研究首次检测到W的不均一分布和相对污染区域,为太湖金属的生态风险评价提供了新的考虑范畴。结合有效态金属阳离子的分布情况可以看出,北部湾区是受金属污染较为严重的区域。

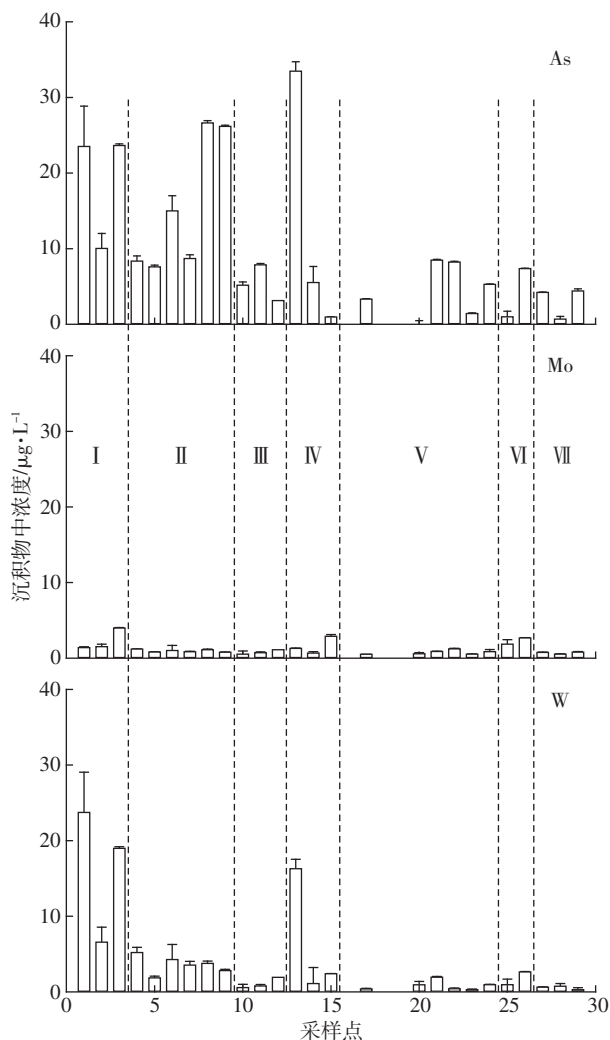


图4 太湖沉积物中3种典型含氧阴离子有效态含量(PZ-DGT测得)

Figure 4 Concentrations of three metals measured by PZ-DGT in sediments

2.3 太湖水体和沉积物中 DGT 有效态 P 含量与分布

P 作为限制湖泊中藻类生长的限制性营养因子,是导致湖泊富营养化的关键因素^[34]。在外源 P 得到控制的情况下,内源 P 的释放决定了湖泊水体中有效态 P 的含量。如图 5 所示,太湖水体中 DGT 有效 P 含量跨度为 $2.6\sim83.2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,上下层水中差别不明显,基本符合国家地表水环境质量标准(GB3838)V 类水标准,这与袁和忠等^[20]和邓建才等^[35]所报道的结果一致。其中,竺山湾(I)和贡湖(III)下层水有效态 P 含量略高于其他区域,最高值($83.2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)出现在贡湖的 12 号点。

区别于水体,太湖不同区域沉积物中 DGT 有效 P 含量差异较大,跨度为 $5.7\sim500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。竺山湾(I)、

梅梁湾(II)和沿岸区(IV)含量明显高于其他区域,平均含量分别为 240 、 $110\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $130\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,最高值($500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)出现在竺山湾的 1 号点,这与徐望龙等^[36]和 Ding 等^[37]所报道的结果一致。然而,本研究结果明显低于袁和忠等^[19]、章婷曦等^[38]以及 Rozan 等^[39]采用不同化学方法提取出的有效态 P。由表 3 可知,DGT 原位测定结果比传统测定方法低了近 3 个数量级。徐望龙等^[36]研究表明,DGT 测得有效态 P 与藻密度呈极显著相关($r^2=0.94$, $P<0.01$),且相关性明显高于传统方法提取的有效 P。Mason 等^[40-41]研究表明,DGT 测得的有效态 P 相比于传统方法,与小麦产量也具有更好的相关性,且进一步发现了磷肥施用量的最优值。综上说明 DGT 原位结果更接近真实情况,而传统方法则可能会高估有效态含量。对比水体和沉积物数据可以看出,在竺山湾(I)、梅梁湾(II)和沿岸区(IV),沉积物中有效 P 含量明显高于水体,说明该区

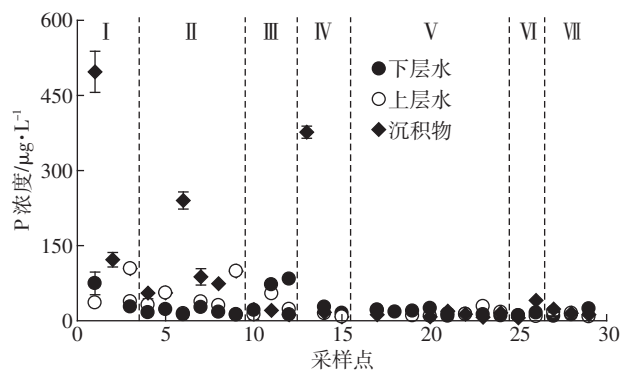


图5 太湖水体和沉积物中有效 P 含量(PZ-DGT测得)

Figure 5 Phosphorus concentrations measured by PZ-DGT in water and sediments

表3 传统方法与 DGT 方法所测沉积物中有效 P 含量对比
Table 3 Comparison of sediment P concentrations measured by different methods

项目	铁结合态 P (Fe-P)	钙结合态 P (Ca-P)	无机 P (IP)	有机 P (OP)	参考文献
传统分步 提取法 (SMT 法)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	51~810 110~610 29~260	— 150~300 25~360	— 210~1100 30~560	— 51~350 82~370	袁和忠等 ^[19] 章婷曦等 ^[38] 袁和忠等 ^[20]
有效态 P					
传统单一 提取法/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	抗坏血酸提取 CaCl ₂ 提取 NaHCO ₃ 提取		80~380 0.12~0.75 11~160		Rozan et al. ^[39] 徐望龙等 ^[36] 徐望龙等 ^[36]
DGT 方法/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			10~180 8~200 6~500		Ding et al. ^[37] 徐望龙等 ^[36] 本实验

域出现内源 P 释放的可能性较大,更容易出现富营养化。对于贡湖(III),水体中有效 P 含量略高于沉积物,说明该区域沉积物更可能作为 P 的汇入场所存在,出现富营养化可能性较小。而对于湖心区(V)、胥湖(VI)和东太湖(VII),沉积物中有效 P 含量和水体中相差不大,说明该区域更应该注重外源 P 污染。

综上,太湖北部竺山湾、梅梁湾以及西部沿岸区沉积物 P 污染相对严重,这也是藻华爆发较为严重的区域,而湖心区和东部地区无明显污染^[38]。结合沉积物中有效态金属分布情况,北部竺山湾和梅梁湾应该是整个太湖生态系统中综合污染最严重、亟需治理的区域。

2.4 太湖沉积物中不同金属之间以及金属与 P 的赋存关系

为了解不同金属以及金属与 P 之间的关系,本研究根据物质的有效态含量做了相关性分析,结果见表 4。结果表明,P 与 Fe、As 和 W 存在显著性相关($P < 0.05$),相关系数(r^2)分别为 0.4、0.53 和 0.72,说明 P 与 Fe、As 和 W 存在来源上的一致性。其中,P 和 Fe 的共存被大量报道^[19-20,38],且欧洲标准测试委员会提出的不同 P 形态提取法,即 SMT 法就包括铁结合态(Fe-P)^[38]。Fe-P 受环境变化更为敏感,被认为是重要的潜在可移动磷源^[42-43]。这是由于 Fe^{3+} 在厌氧条件下易被还原为 Fe^{2+} ,部分铁的氧化物与氢氧化物如水铁矿、针铁矿等吸附的 PO_4^{3-} 也会被释放出来进入间隙水,向上迁移使得上覆水中 P 含量升高。这也解释了 P 与 As 和 W 出现的一致性,因为太湖沉积物 4.6%~7.3%由铁的氧化物与氢氧化物构成^[44],这也为 As 和 W 提供了众多的吸附位点,进而在 Fe 发生还原反应时与 P 一起释放。Fe、As 和 W 彼此之间良好的相关

性进一步证明了该结论(Fe 和 As 相关系数为 0.46, As 和 W 相关系数为 0.52)。另外,Zn 与 Ni 的相关性最高, r^2 达 0.81;虽然在太湖沉积物中这两种金属有效态含量不高,但可为进一步研究不同金属的来源提供数据基础。

3 结论

(1)太湖水体中金属的 DGT 有效态含量整体较低,但 DGT 有效态 P 含量偏高,其中以竺山湾和贡湖污染最为严重。对比沉积物中有效态含量可以看出,竺山湾更有可能出现内源 P 释放,从而出现二次污染,导致水体富营养化。

(2)太湖沉积物中金属的 DGT 有效态含量差异较大,Zn、Ni 和 As 在竺山湾、梅梁湾、贡湖和沿岸区污染较为严重,而其他金属则分布较为平均或含量较低,并无污染风险。DGT 有效态 P 含量差异也较大,其中以竺山湾、梅梁湾和沿岸区污染较为严重,且竺山湾和梅梁湾沉积物更可能作为 P 的储存场所存在,潜在释放风险较大。

(3)通过相关性分析得知,在太湖沉积物中,P 与 As 和 W 的出现具有一致性,这说明水体富营养化区域可能伴随着有毒有害金属的释放,应予以重视。同时,Fe 与 As、Zn 和 Ni 等元素之间也呈显著正相关,说明沉积物甚至水体污染通常以多种金属复合污染形式出现。

(4)综合以上结果,太湖北部湾区和西部沿岸受金属和营养盐污染状况大于湖心和东部地区,应受到进一步重视。这种空间分布特征主要与周边经济发展和人民生活关系密切,由于湖湾周边经济发展较快,居住人口众多,因而污染状况显得愈发明显。

参考文献:

- [1] Hickey C W, Gibbs M M. Lake sediment phosphorus release management-Decision support and risk assessment framework[J]. *New Zealand Journal of Marine Freshwater Research*, 2009, 43: 819-856.
- [2] 李 梁, 胡小贞, 刘婷婷, 等. 滇池外海底泥重金属污染分布特征及风险评价[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(S1): 46-51.
LI Liang, HU Xiao-zhen, LIU Ting-ting, et al. Heavy metals distribution characteristics and potential ecological risk evaluation in the sediment of outer area of Lake Dianchi[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(S1): 46-51.
- [3] Kwon Y T, Lee C W. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation[J]. *Microchemical Journal*, 2001, 70(3): 255-264.
- [4] 王 海, 王春霞, 王子健. 太湖表层沉积物中重金属形态分析[J]. 环

表 4 太湖沉积物中金属与 P 之间的相关性分析

Table 4 Correlation matrix between different metals and P in sediments

	P	Fe	Mn	Zn	Ni	Co	As	W
P	1							
Fe	0.40*	1						
Mn	—	—	1					
Zn	0.30	0.40*	—	1				
Ni	0.37*	0.52**	0.13	0.81**	1			
Co	—	0.42*	0.10	0.57**	0.53**	1		
As	0.53**	0.46**	—	0.13	0.31*	—	1	
W	0.72**	0.23	0.10	0.37*	0.50**	—	0.52**	1

注:—表示 $r^2 < 0.1$; * 表示 $P < 0.05$; ** 表示 $P < 0.01$ 。

- 境化学, 2002, 21(5):430-435.
- WANG Hai, WANG Chun-xia, WANG Zi-jian. Speciations of heavy metals in surface sediment of Taihu Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(5):430-435.
- [5] Wu F, Qing H, Wan G. Regeneration of N, P and Si near the sediment/water interface of lakes from Southwestern China Plateau[J]. *Water Research*, 2001, 35(5):1334-1337.
- [6] Chowdhury M, Bakri D A. Diffusive nutrient flux at the sediment-water interface in Suma Park Reservoir, Australia[J]. *Hydrological Sciences Journal*, 2006, 51(1):144-156.
- [7] Monbet P, McKelvie I D, Worsfold P J. Combined gel probes for the *in situ* determination of dissolved reactive phosphorus in porewaters and characterization of sediment reactivity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14):5112-5117.
- [8] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [9] Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1-4):135-151.
- [10] Davison W, Zhang H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, 367(6463):546-548.
- [11] Luo J, Cheng H, Ren J H, et al. Mechanistic insights from DGT and soil solution measurements on the uptake of Ni and Cd by radish[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13):7305-7313.
- [12] Degryse F, Smolders E, Zhang H, et al. Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: a review of experimental data and interpretation by modelling[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 6(3):198-218.
- [13] Nolan A L, Zhang H, McLaughlin M J. Prediction of zinc, cadmium, lead and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction and isotopic dilution techniques[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(2):496-507.
- [14] Pan Y, Guan D X, Zhao D, et al. Novel speciation method based on diffusive gradients in thin-films for *in situ* measurement of Cr(VI) in aquatic systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24):14267-14273.
- [15] Zhang H, Zhao F J, Sun B, et al. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(12):2602-2607.
- [16] Liang S, Guan D X, Ren J H, et al. Effect of aging on arsenic and lead fractionation and availability in soils: coupling sequential extractions with diffusive gradients in thin-films technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273:272-279.
- [17] 罗 军, 王晓蓉, 张 昊, 等. 梯度扩散薄膜技术(DGT)的理论及其在环境中的应用 I: 工作原理、特性与在土壤中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2):205-213.
- LUO Jun, WANG Xiao-rong, ZHANG Hao, et al. Theory and application of diffusive gradients in thin films in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2):205-213.
- [18] 谢红彬, 陈 雯. 太湖流域制造业结构变化对水环境演变影响分析-以苏锡常地区为例[J]. 湖泊科学, 2002, 14(1):53-59.
- XIE Hong-bin, CHEN Wen. Impacts of change of industrial structure on the water environment in Taihu basin: a case study of Suzhou-Wuxi-Changzhou district[J]. *Journal of Lake Science*, 2002, 14(1):53-59.
- [19] 袁和忠, 沈 吉, 刘恩峰. 太湖重金属和营养盐污染特征分析[J]. 环境科学, 2011, 32(3):649-657.
- YUAN He-zhong, SHEN Ji, LIU En-feng. Assessment and characterization of heavy metals and nutrients in sediments from Taihu Lake[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(3):649-657.
- [20] 袁和忠, 沈 吉, 刘恩峰. 太湖不同湖区沉积物磷形态变化分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(11):1522-1528.
- YUAN He-zhong, SHEN Ji, LIU En-feng. Analysis of phosphorus forms in different regions of Taihu Lake[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(11):1522-1528.
- [21] Warnken K W, Zhang H, Davison W. Analysis of polyacrylamide gels for trace metals using diffusive gradients in thin films and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(20):6077-6084.
- [22] Guan D X, Williams P N, Luo J, et al. Novel precipitated zirconia-based DGT technique for high resolution imaging of oxyanions in waters and sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(6):3653-3661.
- [23] Zheng J L, Guan D X, Luo J, et al. Activated charcoal based diffusive gradients in thin films for *in situ* monitoring of bisphenols in waters[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(1):801-807.
- [24] Davison W, Zhang H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT)-back to basics[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 9:1-13.
- [25] Zhang H, Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurement of trace metals in aqueous solution[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(19):3391-3400.
- [26] Zhang H. DGT-for measurements in waters, soils and sediments[M]. Lancaster, United Kingdom: DGT Research Ltd 2003.
- [27] Guan D X, Williams P N, Xu H C, et al. High-resolution measurement and mapping of tungstate in waters, soils and sediments using the low-disturbance DGT sampling technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316(10):69-76.
- [28] 李聪聪, 成小英, 张光生. 太湖梅梁湾水体重金属浓度时空变化研究[J]. 上海环境科学, 2010, 29(5):185-191, 212.
- LI Cong-cong, CHENG Xiao-ying, ZHANG Guang-sheng. A study on spatial and temporal variations of heavy metal contents in water body of Meiliang Bay in Taihu Lake[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2010, 29(5):185-191, 212.
- [29] 池悄悄, 朱广伟, 张战平, 等. 风浪扰动对太湖水体重金属形态的影响[J]. 环境化学, 2007, 26(2):228-231.
- CHI Qiao-qiao, ZHU Guang-wei, ZHANG Zhan-ping, et al. Effect of wind wave disturbance on heavy metals speciations in the water of Lake

- Taihu[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(2):228-231.
- [30] 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 等. 太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征[J]. *环境科学*, 2012, 33(12):4291-4298.
- QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bin-hui, et al. Speciation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Taihu Lake[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(12):4291-4298.
- [31] Ren J H, Williams P N, Luo J, et al. Sediment metal bioavailability in Lake Taihu, China: evaluation of sequential extraction, DGT, and PBET techniques[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(17):12919-12928.
- [32] 陈春宵, 姜霞, 战玉柱, 等. 太湖表层沉积物中重金属形态分布及潜在生态风险分析[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(11):1842-1848.
- CHEN Chun-xiao, JIANG Xia, ZHAN Yu-zhu, et al. Speciation distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Taihu Lake[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(11):1842-1848.
- [33] Bissen M, Frimmel F H. Arsenic: A review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment[J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2003, 31(2):97-107.
- [34] 韩永和, 李敏. 植物-微生物联合修复技术治理水体富营养化[J]. *水处理技术*, 2012, 38(3):1-6, 11.
- HAN Yong-he, LI Min. Phyto-microremediation technology on treatment of eutrophic water[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(3):1-6, 11.
- [35] 邓建才, 陈桥, 翟水晶, 等. 太湖水体中氮、磷空间分布特征及环境效应[J]. *环境科学*, 2008, 29(12):3382-3386.
- DENG Jian-cai, CHEN Qiao, ZHAI Shui-jing, et al. Spatial distribution characteristics and environmental effect of N and P in water body of Taihu Lake[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(12):3382-3386.
- [36] 徐望龙, 王晓蓉, 鲜啟鸣, 等. 不同方法测定沉积物中生物可利用性磷对铜绿微囊藻生长量的影响[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(9):1486-1491.
- XU Wang-long, WANG Xiao-rong, XIAN Qi-ming, et al. Assessment the influence of P availability of sediments in Lake Taihu to *Microcystis aeruginosa* using different methods[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(9):1486-1491.
- [37] Ding S M, Han C, Wang Y P, et al. *In situ*, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake[J]. *Water Research*, 2015, 74:100-109.
- [38] 章婷曦, 王晓蓉, 金相灿. 太湖不同营养水平湖区沉积物中磷形态的分布特征[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(4):1207-1213.
- ZHANG Xi-ting, WANG Xiao-rong, JING Xiang-can. Distribution of phosphorus fractions in the sediments from different regions of Lake Taihu[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4):1207-1213.
- [39] Rozan T F, Taillefert M, Trouwborst R E, et al. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(5):1346-1354.
- [40] Mason S, Hamon R, Zhang H, et al. Investigating chemical constraints to the measurement of phosphorus in soils using diffusive gradients in thin films (DGT) and resin methods[J]. *Talanta*, 2008, 74:779-787.
- [41] Mason S, McNeill A, McLaughlin M J, et al. Prediction of wheat response to an application of phosphorus under field conditions using diffusive gradients in thin-films (DGT) and extraction methods[J]. *Plant Soil*, 2010, 337:243-258.
- [42] Jensen H S, Thamdrup B. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate dithionite extraction[J]. *Hydrobiologia*, 1993, 253:47-59.
- [43] Holdren G C, Armstrong D E. Factors affecting phosphorus release from intact sediment lake cores[J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14(1):79-87.
- [44] Yuan X, Zhang L, Li J, et al. Sediment properties and heavy metal pollution assessment in the river, estuary and lake environments of a fluvial plain, China[J]. *Catena*, 2014, 119:52-60.