

秦淮河沉积物中重金属总量与形态分析

陈磊^{1,2}, 徐颖^{1,2}, 朱明珠², 黎世苻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: 为了解南京内秦淮河沉积物中重金属直接和潜在的危害程度, 为重金属污染防治提供科学依据, 采用总量测定、分级提取法, 分析、研究了内秦淮河沉积物重金属总量及形态特征。结果表明, 沉积物中重金属元素的总量除铬外均已超出南京土壤背景值含量, 其中 Zn、As 及个别断面的 Cd 含量属于重度污染; Hg、Pb、Cu 属于中度污染, 重金属污染程度的次序为 Zn>As>Cd>Hg>Pb>Cu>Cr; 由重金属形态分析可知, 内秦淮河沉积物中最易对生物造成直接危害的重金属为 Cd、Pb、Hg, 具有潜在生态危害的重金属为 Zn、Cu、As。由重金属总量与总磷的相关性探源分析说明 Cu、Zn、Cd 主要来源于生活污水的排放。

关键词: 沉积物; 重金属; 形态特征; 相关性

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)04-1385-06

Total Contents and Species of Heavy Metals in Sediment of Qinhuai River

CHEN Lei^{1,2}, XU Ying^{1,2}, ZHU Ming-zhu², LI Shi-xing²

(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: In order to find out the direct and potential harmful influence of heavy metals in sediment of inner Qinhuai river and supply scientific data to the protection against heavy metal pollution, this paper studied the total amount and morphological characteristics of heavy metals in the sediment of inner Qinhuai river by measuring the total amount and using selective sequentially extraction method. The total amount of each heavy metal element except chromium exceeded the background value of soil in Nanjing. It was found that Zn, As and individual sectional Cd belonged to the heavy-degree pollution, Hg, Pb, and Cu belonged to middle-degree pollution, and the severities of pollution were in an order of Zn>As>Cd>Hg>Pb>Cu>Cr. Analysis on the morphological characteristics of heavy metals showed that the content of exchangeable Cd was highest in the sediment of inner Qinhuai river, Pb was the second highest while As was the lowest, Cu and Zn existed mainly as organic matter bound and Fe-Mn oxides bound. In inner Qinhuai river, the heavy metals which were most likely to harm the biological environment directly were Cd, Pb and Hg, and the heavy metals which had potential harm were Zn, Cu and As. Source-searching analysis on the correlation of the total amount of heavy metal elements in the sediment to the total phosphorus content showed that Cu, Zn and Cd were mainly from domestic sewage.

Keywords: sediment; heavy metal; morphological characteristics; correlation

通过各种途径进入水体中的重金属元素, 绝大部分随物理、化学、生物作用的进行, 能迅速由水相转入固相(悬浮物和沉积物), 最终进入沉积物中蓄积, 使沉积物成为重金属等化学物质的主要存储库^[1]。在沉积物中长期积累的重金属会因沉积环境的改变, 从沉积物

中重新释放, 导致生态环境恶化, 甚至通过食物链对人类健康造成威胁。重金属元素的生物有效性不仅与总量有关, 更大程度上由其形态分布所决定, 重金属的存在形态直接影响重金属的毒性、迁移及在自然界的循环^[2-4]。由此, 我们将可交换态称之为生物直接可给态, 碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物结合态称之为潜在生物可给态, 残渣态为生物无效态, 从这样的角度入手更能说明重金属对环境的危害。本文以城市重污染河道——南京市内秦淮河为例, 研究了沉积物中重金属浓度及形态分布特征, 并作了相关性探源分

收稿日期: 2007-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(50479022)

作者简介: 陈磊(1981—), 男, 在读硕士, 主要从事污染物迁移转化规律的研究。

通讯作者: 徐颖 E-mail: xyhohai@163.com

析,以期得到秦淮河沉积物中重金属直接和潜在的危害程度,为该地区重金属污染防治提供科学依据。

1 内秦淮河水系概况及水质现状

内秦淮河位于南京市城南、城东地区,沿途流经秦淮、建邺、白下、玄武四区,主、支流全长 25.2 km,汇水面积 24.7 km²[5]。秦淮河水体功能为景观用水,执行 GB 3838—88 标准中的 V 类标准。由于内秦淮河常年接纳沿岸排放的大量生活污水和工业废水,河流大部分时段呈黑臭状态。2006 年底南京市实施了秦淮河污水截流工程,但河道沉积物中的有机物及重金属污染未得到明显改善。

2 材料与方法

2.1 样品采集

根据内秦淮河的污染源分布特征,2007 年 5 月中旬分别在其重污染河段朝天宫、竹桥、逸仙桥断面设置采样点,采用重力式柱状采样器(Uniwelt und wissenschaftstechnik A-5310 Mondsee)采集各采样点的柱状泥样,将样品每 5 cm 分层装入密闭的聚乙烯袋内带回实验室。秦淮河各断面沉积物呈灰色或灰褐色,大部分泥质疏松,底层为深褐色过渡到黑色,沉积物中含有少量的动植物残骸和石砾。表层沉积物样品的基本理化性状是:pH=7.15,有机质含量 1.68%,碳酸盐含量 26.2 g·kg⁻¹。

2.2 样品的处理及分析

将沉积物样品自然风干,剔除植物残骸和石砾,研磨并过 100 目尼龙筛。取 0.3 g 沉积物(每组平行样 2 个)加硝酸-盐酸-氢氟酸后采用 Q20 微波消解器密闭消解(加拿大 Questron 公司),低温赶酸。Cu、Zn、Pb、Cr、Cd 含量的测定采用 TAS986 原子吸收分光光

度计(北京普析通用仪器有限公司),Cu、Zn、Pb、Cr 采用火焰法,检测限 0.006 μg·mL⁻¹;Cd 采用石墨炉法,检测限 1.0×10⁻¹² g;Hg、As 含量测定采用 AFS830 原子荧光分光光度计(北京吉天仪器有限公司),仪器检测限均为 0.04 μg·L⁻¹,平行样之间的相对偏差小于 5%。采用 Tessier 多级连续提取法测定重金属的形态[6],具体步骤见表 1。分步提取的回收率大于 90%,满足研究要求。数据处理采用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS13.0 统计分析软件进行数据分析。

3 结果与分析

3.1 重金属元素总量的分布特征

对河道沉积物重金属污染程度的评价是研究重金属污染及治理的重要环节,在评价中采用的评价标准和评价方法是制约评价结果是否符合实际情况的两个关键因素。目前国内外还没有一个有关沉积物重金属含量评价的统一标准,文献多采用土壤背景值、土壤环境质量标准(GB 15618—95)作为评价标准。本文分别采用当地土壤环境背景值、土壤环境质量标准(GB 15618—95)[7]中的二级、三级作为评价标准,大于背景值而小于土壤环境质量二级标准的沉积物,表示受到轻微污染;介于土壤环境质量二级标准和三级标准之间的,表示受到中等污染;大于土壤环境质量三级标准的表示受到重度污染。

表 2 南京市土壤背景值 ^[8] (mg·kg ⁻¹)							
Table 2 The background values in soil of Nanjing(mg·kg ⁻¹)							
元素	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	As
背景值	24	61.50	26.2	0.10	93.8	0.232	10.9

将南京市土壤背景值(表 2)与沉积物重金属含

表 1 沉积物中重金属的连续提取方法
Table 1 Selective sequentially extraction (SSE) method of heavy metals in sediment

形态	提取剂及提取方法
可交换态	取 2.000 g 土样加 1.0 mol·L ⁻¹ 的 MgCl ₂ 溶液 15 mL,(25±1)℃下连续振荡 1 h,离心、过滤后取上清液,加去离子水洗涤残余物并离心、过滤,合并上清液待测
碳酸盐结合态	将上步残渣加 1.0 mol·L ⁻¹ 的 NaOAc 溶液 15 mL,(25±1)℃下连续振荡 5 h,离心、过滤取上清液,加去离子水洗涤残余物并再次离心、过滤,合并上清液待测
铁-锰氧化物结合态	将上步残渣加 20 mL 0.04 mol·L ⁻¹ 的 NH ₂ OH·HCl(25% HAc 配制)溶液,(96±3)℃下连续振荡 6 h,离心、过滤后取上清液,加去离子水洗涤残余物并再次离心、过滤,合并上清液待测
有机物结合态	在上步残渣中加 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ 5 mL,30% H ₂ O 210 mL,在(85±2)℃下连续振荡 2 h,加 30% H ₂ O 25 mL,在(85±2)℃下连续振荡 3 h,冷却至(25±1)℃,加 10 mL 3.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc 溶液,连续振荡 30 min,离心、过滤后取出上清液,加去离子水洗涤残余物并离心、过滤,合并上清液待测
残渣态	将上步残渣加 HF、HClO ₄ 及 HCl 消解后定容至 25 mL,待测。

注:分级提取实验中离心转速 4 500 r·min⁻¹,时间 30 min,过滤用滤膜 0.45 μm。

量(表 3)进行对比分析可知,各断面沉积物中 Zn、As、Cd、Pb、Cu 和 Hg 的含量均高于背景值,而 Cr 基本上与南京的土壤背景值相一致。其中 Zn 污染最为严重,富集系数(实测与背景值的比值)为 2.49~21.17,其次为 Cd,富集系数为 3.80~10.80,Cr 的富集系数最低,仅为 0.42~1.22。采用土壤环境质量标准进行评价(图 1),在朝天宫断面 Zn、As 远远超过土壤环境质量三级标准,属于重度污染,另外,Cd 在朝天宫断面个别点也超过土壤环境质量三级标准,并且越接近表层,污染呈加大的趋势;各个断面的 Hg、Pb、Cu 属于中度污染状态;Cr 未受污染。

表 3 沉积物中重金属总量随深度的变化($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 3 The variation of total contents of heavy metals in sediment with depth($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

断面	重金属	沉积物深度/cm					
		0~5	5~10	10~15	15~20	20~25	25~30
竹桥	Hg	0.43	0.47	0.57	0.33	0.4	0.37
	As	21.1	90.6	26.4	25.7	25.3	24.3
	Cu	42.1	45.9	47.5	55.1	48.8	52.6
	Cr	72.5	77.5	82.7	87.9	85.0	60.3
	Zn	438.4	564.4	471.8	572.5	499.8	367.3
	Pb	168.1	136.2	105.6	115.3	153.1	85.7
	Cd	0.78	0.80	0.63	0.67	0.88	0.75
逸仙桥	Hg	0.28	0.4	0.2	0.23	0.3	0.33
	As	16.9	28.9	23.1	29.4	50.2	26.6
	Cu	56.8	65.5	62.3	44.0	59.5	66.4
	Cr	101.6	78.4	65.2	95.3	114.3	99.0
	Zn	515.5	277.9	459.3	457.0	512.4	153.4
	Pb	208.3	198.0	134.5	92.1	107.2	78.5
	Cd	0.88	0.65	0.38	0.96	0.67	0.72
朝天宫	Hg	0.13	0.23	0.27	0.27	0.26	0.23
	As	33.5	13.6	23.1	30.8	44.1	71.4
	Cu	30.3	46.1	69.6	29.1	36.7	48.5
	Cr	70.8	70.9	91.6	38.8	56.8	49.9
	Zn	435.6	574.6	593.2	1301.9	671.7	731.3
	Pb	97.0	122.8	135.5	143.6	148.7	138.4
	Cd	1.08	0.63	0.56	0.91	0.55	0.51

各个断面重金属的含量随深度的变化不甚明显,但竹桥、逸仙桥断面的 Zn、Pb、Cd 含量及朝天宫断面的 Cd 含量呈逐渐增大的趋势,尤其逸仙桥断面 0~5 cm 的 Zn、Pb 含量分别为 25~30 cm 处的 3.7 和 2.4 倍,说明秦淮河近年来 Zn、Pb、Cd 的污染在加剧。从重金属污染的空间分布来看,除朝天宫断面的 Zn 含量及竹桥断面的 Hg 含量,明显高于其他断面外,各个断面重金属的污染程度基本相似。

结合土壤背景值与土壤环境质量标准的评价结

果,从沉积物重金属的总量看来,重金属污染程度的次序为 $\text{Zn} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr}$ 。

3.2 重金属元素的直接与潜在生物有效性分析

由图 2 的重金属形态分析可知,3 个典型断面 Cd 和 Zn 的直接与潜在生物可给态百分含量之和均较高,Cd 在逸仙桥断面 0~5 cm 处与 Zn 在竹桥断面 25~30 cm 处均达到 90.0%以上,直接与潜在生物可给态百分含量之和最低的为 Cr,在朝天宫断面 25~30 cm 处仅为 19.4%。不同重金属其各个形态的百分含量有较大差异,这与各重金属所处的沉积环境以及重金属本地的地球化学特征有很大关系。在 3 个典型断面中,Cd 的可交换态含量最高,在 15.3%~37.2% 范围,说明 Cd 元素的活动性最强,在沉积物中最易被生物所利用;其次为 Pb,可交换态含量范围为 13.6%~30.6%,As 的可交换态含量最少,仅占总量的 0.001%~0.009%,说明 As 的活动性最弱。Cd 的碳酸盐结合态与铁-锰氧化态含量亦较高,原因是 Cd 表现出较稳定的地球化学性质,进入水体后主要以碳酸盐的形式存在,在弱氧化环境下,可以形成 CdS 的沉淀。另外,由于 Cd 具有很强的主极化能力,因此它可以被无机和有机碎屑悬浮物吸附而沉淀^[9]。

锌主要以铁-锰氧化态存在,在逸仙桥 25~30 cm 范围内含量最大达到总量的 43.9%,其次是碳酸盐结合态、有机结合态及残渣态,可交换态含量最少,仅占总量的 0.8%~5.8%。锌从水体进入沉积物的过程中,铁锰氧化物对它的吸附和共沉淀起控制作用,当河流内的溶解氧或酸度发生变化时,即使在没有外源排放的情况下,锌也可能会从沉积物中释放出来,使河流污染程度加重,因此锌潜在生态风险较大。铅主要以残渣态存在,占总量的 33.2%~63.4%,但可交换态含量较高,此部分极易迁移、转化,在水体中通过生物的富集而进入食物链给人类健康带来一定的威胁。

砷主要以残渣态及铁锰氧化态存在,当河流的氧化还原电位不发生改变时,对生物的危害不大,铜主要以有机结合态的形式存在,峰值含量达到 76.0%,说明铜主要被沉积物中的有机物吸附和络合。汞总量不大,但因汞的生物直接利用态含量较高,故具有一定的环境危害性。

由图 2 的纵向分布特征来看,Cu 的有机结合态、Zn 与 Hg 的碳酸盐结合态、Cd 与 Pb 的可交换态均在沉积深度 15~20 cm 范围内形成峰值,这种典型的峰形分布可能是重金属沉积后再迁移的结果^[10,11]。究其原因,可能是由于在纵剖面上沉积物的自然环境条件

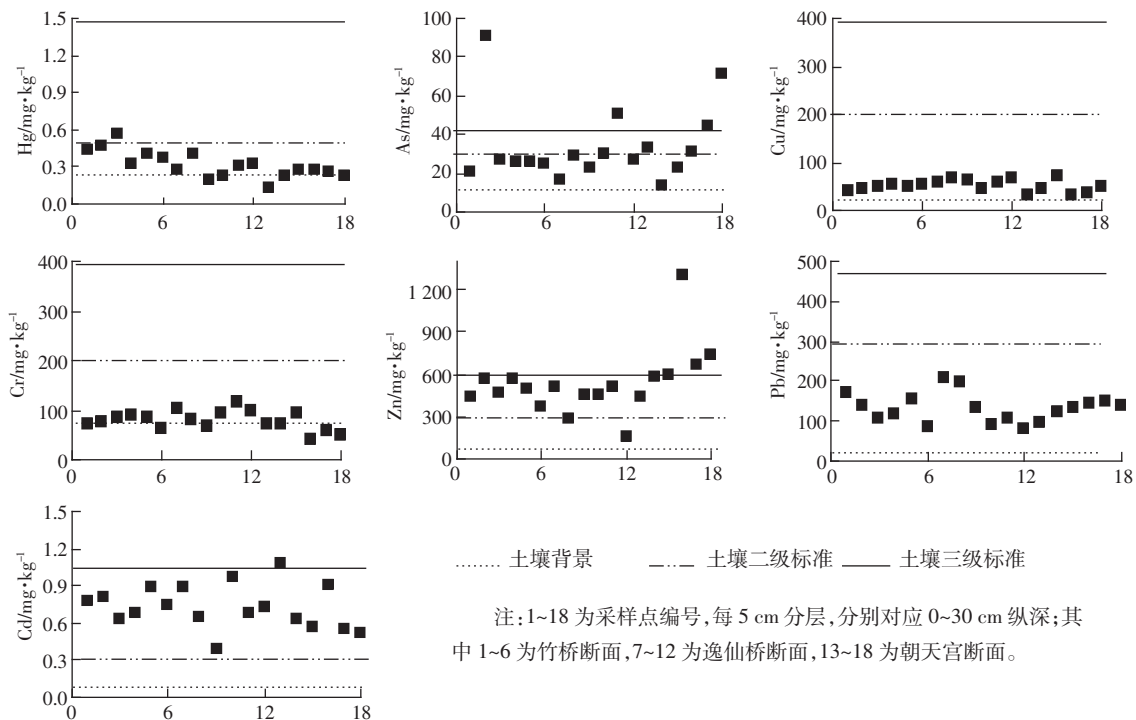


图 1 河流沉积物测定值与不同背景值比较结果

Figure 1 Comparisons of determined values in river sediment and different background values

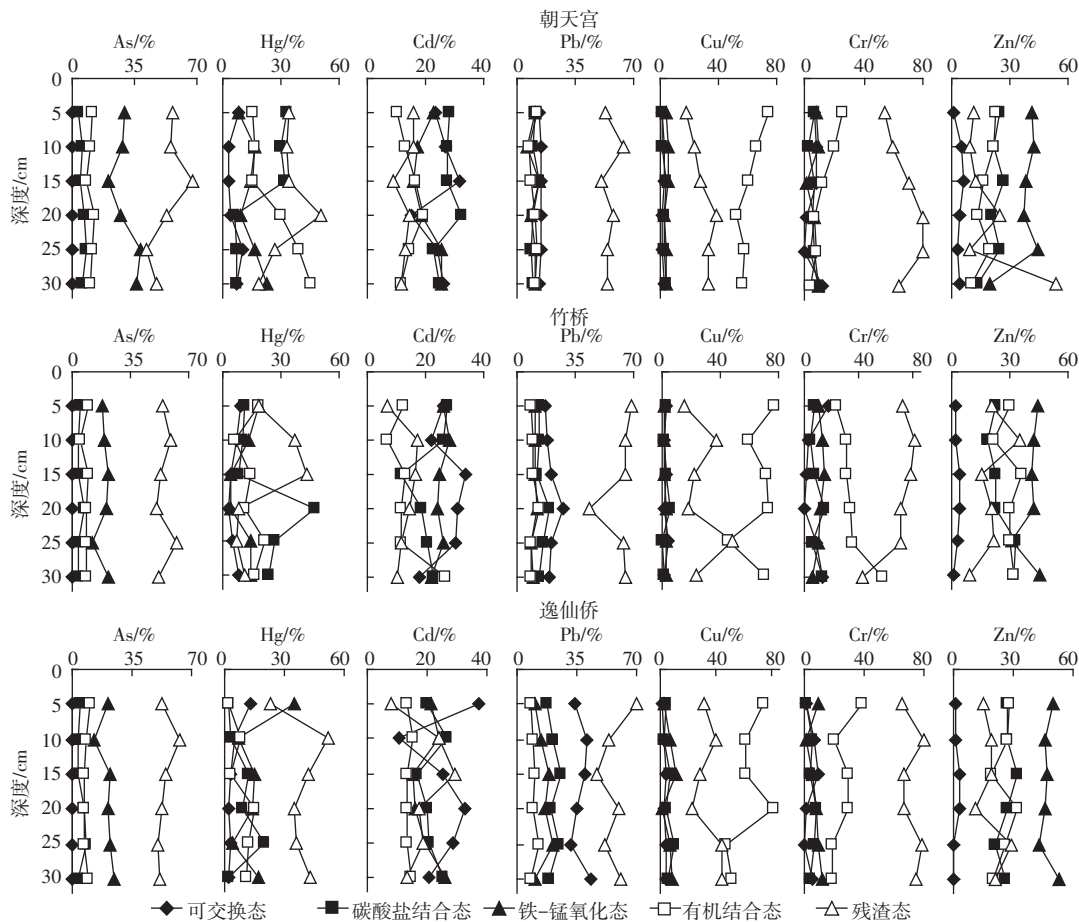


图 2 重金属元素的不同形态在各断面随深度变化曲线

Figure 2 Changes of different forms of heavy metals at each section with depth

存在差异以及上覆水体的扰动作用,重金属在沉积物与孔隙水间不断发生形态转化与迁移,最终导致沉积物中重金属的质量浓度出现峰值。

总言之,内秦淮河沉积物中最易对生物造成直接危害的重金属为 Cd、Pb、Hg; 具有潜在生态危害的重金属为 Zn、Cu、As, 由于 Zn 的总量超过了《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—1984), 故疏浚后的沉积物不得用于农田及果园施肥, 以免对人体健康造成危害。

3.3 重金属元素之间的相关性、探源性分析

由于内秦淮河沿岸工业污水及生活污水的直接排放, 导致内秦淮河重金属污染严重, 为进一步探讨重金属的污染源, 对沉积物中重金属元素间及重金属与总磷间的相关性进行分析。

由于南京土壤中的母质矿物所含磷酸盐成分较少, 而河流沉积物总磷主要来源于外源污染的生活污水, 若总磷与各重金属元素间相关性好, 可说明生活污水是这类重金属的主要污染来源^[12]。由表 4 分析可以看出, Cu-TP、Zn-TP、Cd-TP 之间相关性较好, 说明 Cu、Zn、Cd 主要来源于生活污水的排放。Cu 与 Cr 之间相关性较好, 而 Cr 与 TP 之间相关性较差, 说明 Cu 与 Cr 具有一定的同源性, 可能与本地的地球化学特性也有一定的关系^[13]。Cu-Cd 具有显著的负相关性, 可能是两元素具有明显的竞争吸附作用^[14]。底泥中 Pb 的总量较大, 且 Pb-TP 相关系数呈负值, 说明沉积物铅污染的主要来源并非生活污水, 内秦淮河环绕市区, 沿河车辆众多, 汽车尾气排放后的大气沉降、街道尘埃等污染地面的雨水冲淋是造成沉积物铅污染的主要原因。Zn-Pb 相关性较好, 可以认为锌除了生活污水排放造成的污染外, 与铅具有类似的人为来源。

表 4 总磷与重金属元素及重金属元素间的相关系数($n=27$)

Table 4 Correlation coefficients between total phosphorus with heavy metals and between heavy metal elements($n=27$)

	Hg	As	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd	TP
Hg	1							
As	0.12	1						
Cu	0.27	-0.36	1					
Cr	0.16	-0.21	0.65**	1				
Zn	-0.26	0.27	-0.31	-0.32	1			
Pb	0.37	-0.15	0.28	0.28	0.63**	1		
Cd	0.1	-0.18	-0.7**	0.47	0.22	0.25	1	
TP	-0.46*	-0.12	0.6*	0.26	0.59*	-0.46*	0.62*	1

注:** 相关系数在 0.01 概率水平上显著;* 相关系数在 0.05 概率水平上显著。

4 结论与建议

(1) 内秦淮河沉积物中重金属元素的总量除铬外均已超出南京土壤背景值含量, Zn、As 远远超过土壤环境质量三级标准, 属于重度污染, Cd 在朝天宫断面个别点超过土壤环境质量三级标准, 并且有污染加大的趋势。各个断面的 Hg、Pb、Cu 属于中度污染; 综合南京土壤背景值及土壤环境质量标准的评价结果, 重金属污染程度的次序为 $Zn > As > Cd > Hg > Pb > Cu > Cr$ 。

(2) 内秦淮河沉积物中 Cd 的可交换态含量最高, 在 15.3%~37.2% 范围, 而 As 可交换态含量最低仅占 0.001%~0.009%; Pb、Hg 虽然主要以残渣态存在, 但可交换态含量也占一定比例, 应引起注意; Cu 主要以有机结合态的形式存在, 峰值含量达到 76.0%; Zn 主要以铁锰氧化态存在, 其峰值含量达到 43.9%。内秦淮河沉积物中最易对生物造成直接危害的重金属为 Cd、Pb、Hg; 具有潜在生态危害的重金属为 Zn、Cu、As。

(3) 相关性探源分析表明, Cu-TP、Zn-TP、Cd-TP 之间相关性较好, 说明 Cu、Zn、Cd 主要来源于生活污水的排放。

参考文献:

- [1] 崔毅, 辛福言, 马绍赛, 等. 乳山湾沉积物重金属污染及其生态危害评价[J]. 中国水产科学, 2005, 12(1): 83.
CUI Yi, XIN Fu-yan, MA Shao-Sai, et al. Pollution of heavy metals in sediments and its evaluation of potential ecological harm in Rushan bay, Shandong peninsula [J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2005, 12(1): 83.
- [2] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 铜的形态分布与 *Daphnia magna* 急性毒性关系[J]. 环境化学, 1998, 14(1): 14-18.
LIU Qin, WANG Zi-jian, TANG Hong-xiao. Relationship between copper speciation and acute toxicity to *daphnia magna*[J]. *Environmental Chemistry*, 1998, 14(1): 14-18.
- [3] Walder I F, Chavez Jr W X. Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from lead-zinc skam mineralization. Hanov-eL Great County, New Mexico, USA [J]. *EnvironGeol*, 1995, 26: 1-18.
- [4] Adamo P, Dudka S, Wilson M J, et al. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region[J]. *Canada Environ Pollut*, 1996, 91(1): 11-19.
- [5] 陈雁, 冯效毅, 田炯. 内秦淮河水环境整治方案探讨[J]. 江苏环境科技, 2000, 13(3): 34.
CHEN Yan, FENG Xiao-yi, TIAN Jiong. Internal Qinhuai River present water quality condition control project investment estimate [J]. *Jiangsu Environmental Science and Technology*, 2000, 13(3): 34.
- [6] Tessier A, Cambell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979,

- 51(7):844-851.
- [7] 国家环保局.土壤环境质量标准[M]. 北京:中国标准出版社, 1995.
State Environmental Protection Administration. Soil environmental quality standard[M]. Beijing:Standards Press of China, 1995.
- [8] 中国科学院南京土壤研究所. 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法[M]. 北京:科学出版社, 1982, 27-39.
Institute of Soil Science, Chinese Academy of Science. Natural background value and research method of several elements in environment [M]. Beijing: Science Press, 1982. 27-39.
- [9] 翁焕新, 沈忠悦, 陈建裕, 等. 沿海表层沉积物中重金属的有效结合态[J]. 地质科学, 2002, 37(2):245.
WENG Huan-xin, SHEN Zhong-yue, CHEN Jian-yu, et al. Effective bound forms of heavy metals in coastal surface sediments [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 2002, 37(2):245.
- [10] 马英军, 万国江. 湖泊沉积物-水界面微量重金属扩散作用及其水质影响研究[J]. 环境科学, 1999, 20(2):8.
MA Ying-jun, WAN Guo-jiang. Study on trace heavy metal diffusion at sediment water interface and its effects on overlying lake water quality[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1999, 20(2):8
- [11] 王新伟, 何 江, 李朝生. 黄河包头段沉积物中生物可给态重金属分布研究[J]. 环境科学研究, 2002, 15(1):21-23.
WANG Xin-wei, HE jiang, LI Chao-sheng. Study on the distribution of bioavailability heavy metals in sediment from Baotou Section of the Yellow River[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2002, 15(1):21-23.
- [12] 刘 伟, 陈振楼, 许世远, 等. 上海市小城镇河流沉积物重金属污染特征研究[J]. 环境科学, 2006, 27(3):542.
LIU Wei, CHEN Zhen-lou, XU Shi-yuan, et al. Pollution character of heavy metals in river sediments from small towns, Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(3):542.
- [13] 张朝生, 王立军, 章 申. 长江中下游河流沉积物和悬浮物中金属元素的形态特征[J]. 中国环境科学, 1995, 15(5):343-346.
ZHANG Chao-sheng, WANG Li-jun, ZHANG Shen. Metal speciation in sediments and suspended matter in the middle-lower reaches of the Changjiang River[J]. *China Environmental Science*, 1995, 15(5):343-346.
- [14] 刘继芳, 曹翠华, 蒋以超, 等. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究[J]. 土壤肥料, 2000, 2:31-35.
LIU Ji-fang, CAO Cui-hua, JIANG Yi-chao, et al. Preliminary study of competitive adsorption kinetics of heavy metal ion in soil [J]. *Soils And Fertilizers*, 2000, 2:31-35.