

第二松花江中、下游沉积物释放不同形态铜的研究

吴 敦 虎

(中国科学院长春地理研究所)

徐 峰 俊

(吉林省敦化市卫生防疫站)

文 菊 花

(长春冶金地质学校)

科学已证明,铜是对人体和植物具有特殊生理功能的微量元素之一^[1]。但铜过量时,就会引起中毒。离子态铜的毒性远远大于络合态铜,铜的络合物越稳定,其毒性就越小^[2,3]。因此,研究铜的不同存在形态、对水生生物的生长和保护人体健康,都具有特别重要的意义^[4,5]。本文用玻璃炭汞膜电极阳极溶出伏安法测定第二松花江中、下游沉积物释放不同形态的铜,探讨释放规律。

一、采样点与方法

第二松花江是松花江流经吉林省境内的重要支流简称为“二松”。其沉积物主要来源于该流域土壤、松散堆积物和水中的悬浮物的沉积。采样布点是根据环境区域、自然特点和受工农业生产的影响状况,选择有代表性的“二松”下游断面以及吉林市工业污染区,共计16个采样点(如图1)。用抓斗式采泥器于1974年、1980年、1983年共采集沉积物样48个、包括粉煤灰、砂质、软泥等。

将软泥样品在阴凉处风干后,在玛瑙钵中研细过小于0.1mm的筛,装入磨口瓶中储备待用。

将砂质样品放在阴凉处风干后,分别过小于0.1mm、0.1—0.25mm、0.25—0.50mm、0.50—1.0mm的筛,分别装于磨口瓶中储存备用。

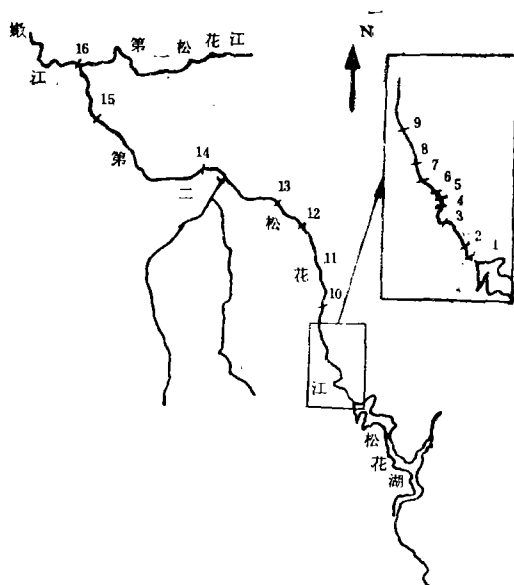


图1 第二松花江中、下游采样点分布示意图

1. 丰满 2. 兰旗屯 3. 三道码头 4. 哈达湾大桥 5. 十号线 6. 肥料厂 7. 航道队 8. 九站 9. 哨口 10. 红旗 11. 朝阳 12. 毛家渡 13. 五棵樹 14. 五家站 15. 扶余 16. 三岔河口

二、分析方法

沉积物向水中释放的铜包括颗粒态和溶解态铜,其中溶解态铜又分为电活性态(包含离子态、不稳定无机结合态和不稳定有机结合态)和非电活性态(包含稳定无机结合态和稳定有机结合态等)。电活性态能在电极上发生氧化还原反应,用旋转玻璃炭汞膜电极阳极溶出伏安法直接测定^[6]。稳定有机结合

态铜,是非电活性态,但用紫外光照射后,就能破坏有机质,用阳极溶出伏安法间接测定。

1. 电活性态铜

称取 2g 沉积物样于 500ml 锥形瓶中,加 200ml 蒸馏水,在磁力搅拌器上控制搅拌时间,静置 1—2min,分别吸取 5ml,过滤到两个均盛有 0.1ml 底液(饱和 KCl-1mol HCl- 0.25×10^{-3} mol Hg²⁺)的电解池中,按阳极溶出伏安法操作,用工作曲线计算铜的含量,扣除空白值,便为电活性态铜的量。

2. 稳定有机结合态铜

将上述溶液经紫外光照射 20—30min,再同上阳极溶出伏安法操作测定其总铜含量,减去电活性态铜,便为稳定有机结合态铜的量。

3. 沉积物所含全量铜的测定

按文献 [7] 的方法测定。

三、实验结果与讨论

1. 释放量与浸泡时间的关系

沉积物向水中释放重金属及已释放的重金属被沉积物的吸附,是一个可逆过程的两个方面。由图 2 可见,哨口断面不同粒级的砂质沉积物,开始时,释放占主导地位,故释放量随浸泡时间的增加而增大。随着铜的不

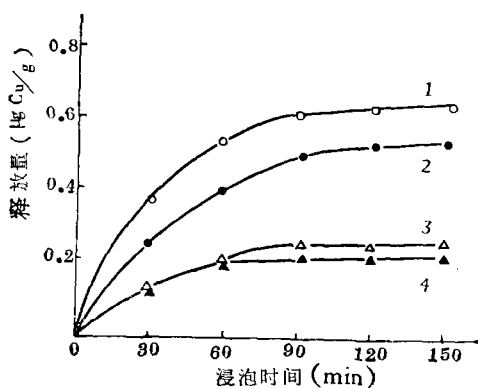


图 2 释放量与浸泡时间的关系

哨口砂质沉积物 (23°C)

电活性态铜 1、0.1—0.25mm 2、0.5—1.0mm
稳定有机结合态铜 3、0.1—0.25mm 4、0.5—1.0mm

断释放,沉积物对铜的吸附速度也增加。当释放速度等于吸附速度时,释放量为一定值。粒级为 0.1—0.25mm、0.5—1.0mm 其稳定有机结合态仅在 50min 便达到平衡,平衡释放量为 0.22 和 0.18 μg Cu/g 沉积物。而电活性态铜分别需要 60 和 90min 才能达到平衡,平衡释放量为 0.65 和 0.51 μg Cu/g 沉积物,均大于稳定有机结合态铜。

2. 同一断面不同粒级沉积物的释放量

对同一断面采集的不同粒级的沉积物,粒级愈小,表面积就愈大,其电活性态铜的释放量就愈大,如图 2 所示。粒级为 0.1—0.25mm 砂质沉积物,含铜量为 48.8ppm,其电活性态铜平衡释放量为 0.62 μg Cu/g 沉积物,粒级为 0.5—1.0mm 时,含铜量为 18.1 ppm,电活性态铜平衡释放量为 0.50 μg Cu/g 沉积物。但是粒级不同对稳定有机结合态铜的释放量影响不明显。“二松”其它断面也是如此。

3. 同一断面不同类型沉积物的释放量

如图 3 所示,同一断面不同类型的沉积物其释放量是不同的。红旗断面软泥的电活性态铜的释放量大于砂质沉积物,而哈达湾桥下断面的粉煤灰的电活性态铜的释放量又大于软泥。但是,稳定有机结合态铜的释放量相差不大。

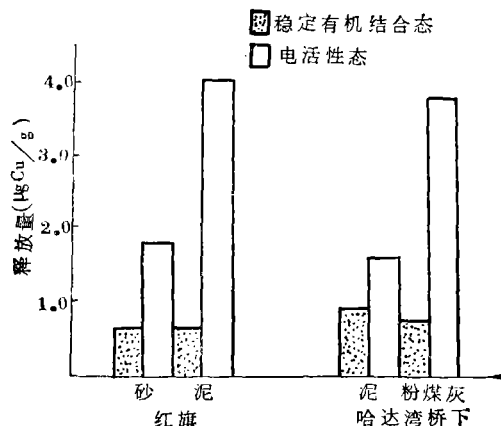


图 3 同一断面不同类型沉积物的释放量

4. 不同温度时沉积物的释放量

选取六个沉积物, 在 pH 值不变条件下, 温度从 10℃ 升高到 24℃, 电活性态铜的释放量也随之增加, 增加的幅度为 8—35%, 如图 4。

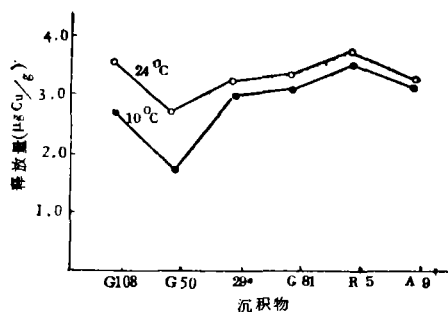


图 4 温度对释放量的影响

5. 不同 pH 值时沉积物的释放量

试验表明, 无论温度高低, 电活性态铜的释放量均随 pH 值变化而改变, 通常在酸性、碱性条件下, 比在中性条件下释放量要高。

6. 同一断面的左岸和右岸沉积物的释放量

由表 1 可见, 1974 年粒级小于 0.1mm 同一断面左、右岸的沉积物, 由于矿物组成不同等原因, 其释放量也不同。且右岸电活性态铜、稳定有机结合态铜的释放量高于左岸, 这与污染源在右岸, 右岸重金属污染重于左岸

表 1 “二松”左、右岸沉积物的释放量
(μgCu/g 沉积物)

断面	岸	哨口		九站		航道队		哈达湾桥下	
		左	右	左	右	左	右	左	右
电活性态铜	含量	4.66	4.93	6.01	8.57	1.92	3.46	0.54	2.66
	%*	98.9	88.5	90.5	90.3	80.0	92.0	38.2	87.5
稳定有机结合态铜	含量	0.05	0.64	0.63	0.92	0.38	0.30	0.82	0.38
	%*	1.1	11.5	9.5	9.7	20.0	8.0	61.8	12.5

%*: 某态铜/(电活性态+稳定有机结合态)铜。

的规律相一致。另外, 左、右岸电活性态铜的释放量高于稳定有机结合态铜的释放量 (哈达湾桥下左岸除外)。

7. 不同年代“二松”中、下游沉积物中铜的释放量

由图 5 可见, 1974 年、1980 年、1983 年“二松”中游九站断面上下 10km 江段的沉积物, 所释放电活性态铜的量最大。该江段也正是吉林市化工废水流入段, 重金属污染区, 所以沉积物的电活性态铜的释放量最大。这也是和江水中铜的含量水平分布规律性是一致的。其中, 污染严重的 1974 年沉积物的电活性态铜的释放量是 1980 年和 1983 年释放量 2—3 倍。1974 年沉积物的电活性态铜释

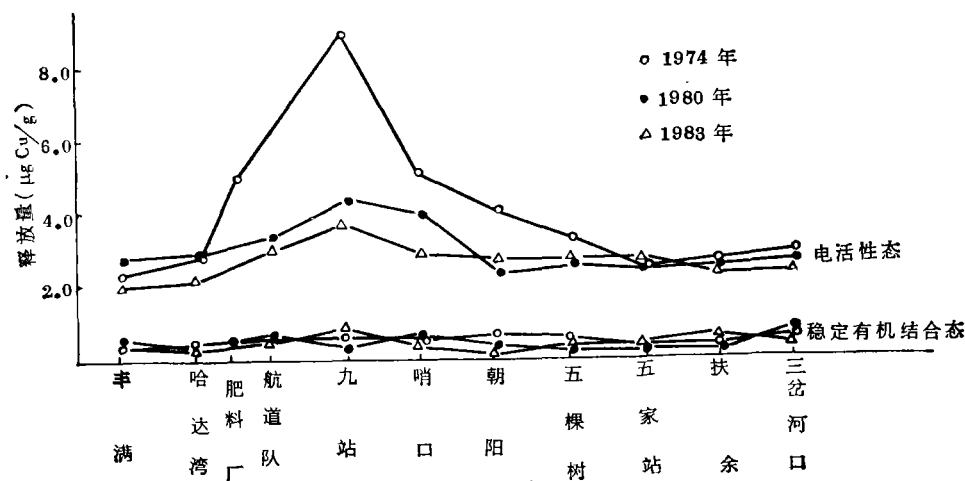


图 5 “二松”中、下游沉积物对铜的释放量

放量,距离污染区愈远即“二松”下游释放量逐渐减小,并趋近一定值。1980年和1983年电活性态铜的释放量在九站断面附近明显下降,说明八十年代铜的污染明显减轻。

总之,从“二松”中游至下游,电活性态铜的释放量逐渐降低。五棵樹至扶余断面,历年来释放量变化不大。可见电活性铜,在“二松”江水体中通过迁移运动,可以达到自净效应,其正常平衡释放量为 $2.5 \mu\text{g Cu/g}$ 沉积物左右。

但是不同年代,不同断面的稳定有机结合态铜的释放量差异不明显,一般为 $0.5 \mu\text{g Cu/g}$ 沉积物,说明稳定有机结合态铜在水体中是稳定的。稳定有机结合态铜的释放量仅是电活性态铜的释放量的 $1/10-1/5$ 。

8. 释放量与沉积物中全量铜的关系

由表2可见,沉积物含铜量愈高者,电活

性态铜的释放量就愈大,说明主要来自于污染区(肥料厂、九站)。但是稳定有机结合态铜与沉积物含铜量没有明显的关系。

小 结

影响沉积物向“二松”水体中释放电活性态和稳定有机结合态的铜的因素有:浸泡时间、断面(左、右岸)、沉积物类型及粒级、温度、pH值,沉积物的含铜量等。

温度升高,在酸性或碱性条件下,粒级愈小等情况,电活性态铜的释放量会明显增大。

“二松”中游污染区肥料厂至九站江段,电活性态铜的释放量较高,愈向下游呈减小趋势达一定值。从1974年至1983年实验结果表明,金属铜在“二松”水体中有良好的自净效应。

参 考 文 献

- [1] 许后效,环境化学浅学,186页,科学出版社,1983年。
- [2] Pagenkopf, G. K., *J. Fish. Res.*, **31** 426(1974)。
- [3] Steemann, N. E., *Marine Biol.*, **6**, 93(1970)。
- [4] Batley, G. E. et al., *Marine Chemistry*, **4**, 347(1976)。
- [5] Florence, T. M. et al., *Talanta*, **24**, 151(1977)。
- [6] 吴敦虎等,环境科学学报, **3**(2) 101 (1983)。
- [7] 张寿松等,理化检验,化学分册, **3**, (1981)。

表2 释放量与全量铜的关系

采样断面	沉积物 粒度 (mm)	沉积物 类型	沉积物含 Cu量 (ppm)	释放量 ($\mu\text{gCu/g}$ 沉积物)	
				稳定有机 结合态	电活性态
哈达湾桥下 (左)	<0.1	软泥	27.8	0.82	0.54
哈达湾桥下 (右)	<0.1	粉煤灰	47.7	0.27	2.34
肥料厂	<0.1	粉煤灰	170.7	0.84	5.26
九站(右)	<0.1	粉煤灰	57.7	0.70	8.57
五棵樹	<0.1	粉沙质	33.0	0.92	2.13
扶余桥下	<0.1	软泥	30.7	0.57	2.08
三岔河口	<0.1	软泥	28.3	0.54	2.20

(上接第24页)

三、小 结

武汉市易家墩蔬菜区的土壤与蔬菜已受到镉的明显污染,其中以白菜污染最严重,土壤镉含量与白菜镉的蓄积量呈显著正相关。该地区镉污染亟待治理。

参 考 文 献

- [1] Garcia William J., *Environmental Science and Technology*, **15**, 793—798(1981)。
- [2] Hyde Henry C. et al., *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, **51**, 2475—2485(1979)。
- [3] 陈涛等,环境科学, **1**(5)7—11(1980)。
- [4] 董克虞等,环境科学, **4**(4)15—19(1983)。
- [5] 李国侗等,环境科学与技术, (2), 7—11(1985)。
- [6] 刘培桐、陈益秋,环境科学概论 196页,水利电力出版社,1983年。