

土壤,铝的溶出率较高,这可能与成土母岩相关。

四、重庆酸雨地区水体中活性铝的含量

观测了土壤采样点近傍的 8 条溪流,水样的 pH 在 4.8—5.4 之间,说明有轻度酸化的迹象。据加拿大陈海华博士的报告,水质 pH 5.0,无机铝离子含量达 0.2ppm 时,就会引起鱼类的死亡。据 T. M. Florence 介绍,无机活性铝是危害水生生物的主要因素,而无机铝中的致毒因子主要是 Al^{3+} 、 $[Al(OH)]^{++}$ 及 $[Al(OH)_2]^+$ 。本次所观测的水样中,除南温泉小溪上游测得总活性铝含量较高外,其它含量均很低,威胁鱼类生存的无机活性铝含量均远远低于阈值,结果见表 4。

表 4 说明,溪流对酸性降水及地表径流具有一定的缓冲能力。实验中发现,水体中有机质含量较高,总活性铝中有机铝(稳定单聚体铝)占优势,因此,使毒性得到缓解,尚未达到造成对水生生物危害的程度。

五、土壤浸出液中阳离子及硫的含量:

用 ICP 测定土壤 KCl 及 NH_4AC 浸提液中阳离子及元素的含量。K、Na、Ca、Mg 等营养元素在 KCl 及 NH_4AC 浸提液中均有较高的淋溶。Ga、B 和 Al 在周期表中处于同一族,因此有一定检出量,可能是潜在影响因子。Fe、Mn 淋溶极微,而 S 甚高,均值得深入探索,结果见表 5。

小 结

1. 从分析结果发现土壤活性铝的含量平

均水平较低,对于农业及森林系统尚不致造成威胁。但该地区黄棕壤和黄壤区铝的潜在危害作用仍应密切注意,其中如缙云山、南山公园针叶林活性铝的形态分布,毒性较强的 $[Al(OH)]^{++}$ 及 $[Al(OH)_2]^+$ 占优势,应追踪其发展趋向。

2. 不同土壤活性铝的溶出率似有差别,但对于某一固定类型的土壤,其溶出率主要与淋溶液的酸度有关,在 pH 3.0—6.0 之间,随酸度增加而增加,并且在 pH 4.0 左右有个突变 ($< pH 4.0$)。

3. 酸性降水在短期内(10—20 年)对土壤不会有显著影响,但有使土壤酸度逐步变化,并消耗土壤酸碱缓冲能力的作用。

4. 该地区酸性降水,对溪流的酸化尚无明显迹象,通过酸性土壤的溪流,由于缓冲作用及富含有机质,水质 pH 仅微带酸性(pH 4.8—5.4),活性铝中毒性最大的无机单聚体铝 $[Al(OH)]^{++}$ 及 $[Al(OH)_2]^+$ 含量甚微,尚不致对水生生物造成危害。这方面尚需结合地质资料,实验室模拟及理论模型的建立深入开展研究。

参 考 文 献

- [1] 庞叔微等,环境化学,5(3),68(1986).
- [2] Florence, T. M., *Talanta*, 29(5), 345 (1982).

京杭大运河(杭州段)中重金属的分布特征及其成因研究

吴 敦 敖 翁 焕 新

(浙江大学环境科学研究中心) (浙江大学地质系)

京杭大运河(杭州段)南起杭州市区武林门,北至德清县武林头(图 1),它曾是具有航

运、养殖、灌溉、提供生活饮用水和工业用水等多功能的人工河道,但从五十年代末至六

十年代初开始,随着工业生产的迅速发展和人口的不断增长,大量工业废水和生活污水排入运河、致使水质逐年恶化。

一、研究区自然环境特点及工作方法

运河(杭州段)流经的区域地表水系发育,其中运河(杭州段)为区内最大河流,全长约 24 km,河宽一般在 100 m 以上,水深约 2—3m。运河河床及水力坡降均很小,流速缓慢。运河(杭州段)的水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Na}$ 型为主, pH 值平均为 6.95。

为了全面调查区内运河水系的污染状况,除了顺运河干流采集 22 个水样外,还在运河干流东西两侧各 1km 范围内采集 104 个民井地下水样,并在主要支流中采集 21 个水样。同时对应于运河干流水体中的采样点,还采集了若干个污泥和底泥样品,分别测定了 Hg、Cd、As、 Cr^{+6} 、Cu、Pb、Zn、Ni 等重金属元素。为了较直观地了解运河干流的

污染程度,便于与其它河流对比,还对邻近的东苕溪系统采样,并分析了与运河干流相同元素的含量。另外,还在运河干流上布置了三条钻孔控制剖面(图 1),进行了水文地质勘探试验工作,并测定了钻孔土样和水样中上述元素的含量*。

二、运河(杭州段)中重金属的分布特征

研究运河中重金属的分布特征,是了解运河水体污染状况的有效途径,这对弄清水体中污染物质的来源也是十分必要的。

1. 运河水体中重金属含量水平

按照地球化学异常下限为界的办法^[1],计算了运河水体中某些重金属的含量水平(表 1),同时计算了区内运河干流两侧地下水和邻近东苕溪中相同元素的平均含量,经过对比发现(图 2),除 Hg 以外,Cu、Pb、Zn、 Cr^{+6} 、Cd、As 等元素在运河水体中含量均高于邻近东苕溪,从总体上来看,运河水体中的重金属含量一般大于或相等于地下水中这些元素的含量,这与地表水中微量元素

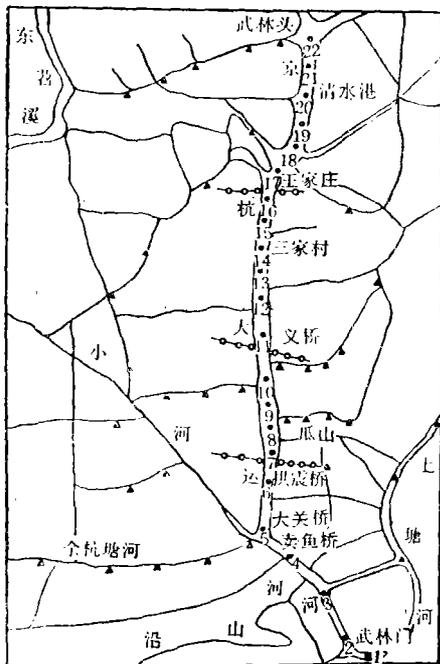


图 1 运河(杭州段)水系和采样点分布图

- 运河干流采样点位置及编号;
- ▲——运河支流采样点位置;
- 钻孔剖面

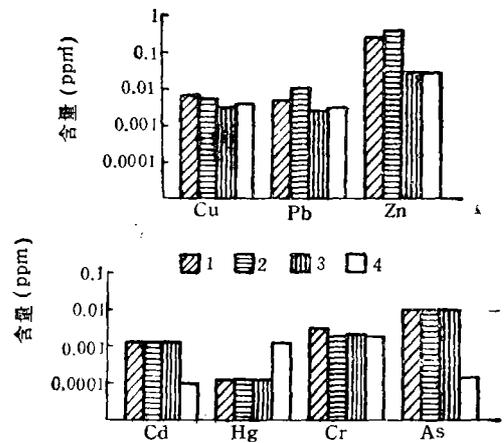


图 2 区内运河水体和邻近东苕溪及地下水中重金属的含量对比

- 1.——运河干流; 2.——支流;
- 3.——地下水; 4.——东苕溪

* 运河(杭州段)支流水样与钻孔水样和土样、运河底泥样品,以及东苕溪水样的分析测试的原始数据分别由浙江省地质局、浙江农业大学和杭州大学各协作单位提供。

表 1 运河水系中重金属的含量水平 (ppm)

元素	样品数	运河水系				运河干流水		运河支流		备注
		含量范围	平均值	标准差	变异系数 (%)	平均值	标准差	平均值	标准差	
Cu	43	<0.005—0.022	0.0075	0.0048	64	0.008	0.004	0.007	0.006	算术平均值
Pb	42	<0.005—0.023	0.0082	0.0049	59.8	0.0063	0.0024	0.0096	0.0051	算术平均值
Zn	42	<0.02—2.92	0.44	0.0514	11.7	0.345	0.164	0.492	0.691	算术平均值
Cd	43	<0.002	<0.002	—	—	<0.002	—	<0.002	—	<0.002出现率为100%
Hg	43	<0.002—0.00036	<0.0002	—	—	<0.0002	—	<0.0002	—	<0.0002出现率为79%,其中未检出占30%
Cr ⁺⁶	43	<0.004—0.01	0.004	0.003	75	0.005	0.003	0.003	0.003	算术平均值
As	43	<0.01—0.01	<0.01	—	—	<0.01	—	<0.01	—	<0.01出现率为81%
Ni	22	<0.02—<0.05	<0.05	—	—	<0.05	—	—	—	<0.05出现率为100%

表 2 河水中重金属元素的平均含量 (ppm)

河 流	Hg	Cd	As	Cr ⁺⁶	Cu	Pb	Zn	Ni	参考文献
清洁河水*	<0.0002	0.0006	<0.005	0.0006	—	0.0006	0.008	—	[3]
重碳酸盐成分的河流	0.0001—0.00028	0—0.005	0—0.010	<0.001	0.006—0.010	—	0.029—0.33	0—0.0012	[3]
密西西比河	0.0004	0.0038	0.009	0.0012	—	0.004	0.025	—	[3]
俄亥俄河	0.0004	0.007	0.009	0.0012	—	0.004	0.025	—	[3]
东苕溪	0.001	0.0001	0.00015	0.0015	0.005	0.003	0.025	—	本文

* A. A. 别乌斯根据美国和苏联几百条河流的化验资料统计得出的。

含量低于地下水的趋势^[2]相反。

目前有关重金属在水体中的天然背景值的资料公布尚少,也无明确公认的数值,现将不同来源的资料列于表 2。由表 2 可知,运河干流水中重金属含量与清洁河水相比,除 Hg 的含量相同外,其余均高于文献值,一般高出 $n-n \times 10^2$ 倍,与其它河流相比,除 Hg、Cd 的含量偏低外,As、Cr⁺⁶、Cu、Pb、Zn、Ni 等的含量均高于文献值。

2. 运河干流水中重金属的含量在水平方

向上的变化

从杭州市区武林门到德清县武林头,运河干流水中的 Cu、Pb、Zn、Cr⁺⁶ 等元素含量在水平方向上变化的总趋势是由高逐渐降低(图 3),这与运河干流水中矿化度的变化相一致。运河干流水中重金属含量变化顺序: Zn > Ni > As > Cu > Pb > Cr⁺⁶ > Cd > Hg, 这与未受人为污染影响的东苕溪中重金属变化顺序: Zn > Cu > Pb > Cr⁺⁶ > Hg > As > Cd 有很大差别。

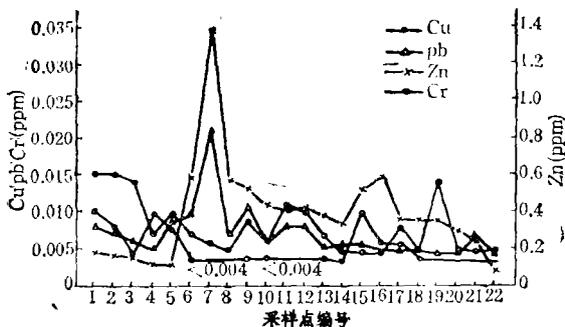


图 3 运河干流水中重金属含量在水平方向上的变化

从图 3 中可看出, Zn 在运河干流中的含量变化幅度较大 (0.09—1.395ppm), 在 7 号点——浙江 麻纺厂北出现高 峰值, Zn 的峰值为 1.395 ppm, 超过 Zn 的 饮用水标准 13 倍, 高出清洁河水中 Zn 的含 量 173 倍, 是邻近东苕溪中 Zn 含量的 55 倍; Pb 的含量在 10 号点, 以前有较 大变化, 从 13 号点开始基本保持不变, Pb 的峰值点与 Zn 的峰值点相重叠, 最大峰值 为 0.021ppm, 比清洁河水中 Pb 的含量高 34 倍; Cu 在整个运河干流中的含量波动 较大, 其平均值落在重碳酸盐成分的河流 中 Cu 的含量范围内, 根据前人的研究表 明, 酸性水中 Cu 的溶解度大, pH > 5 的 水中 Cu 的含量极低^[4], 运河干流水中 Cu 的含量与 pH 值呈明显的负相关, 从图 3 中还可看出, Cu 与 Zn 的含量之间也存 在一定的反消长关系。

运河干流水中 Hg 的含量变化较小, 平均含量低于邻近东苕溪中 Hg 的含量, 是 H·X 艾季尼扬计算的河水中汞含量 0.0021 ppm 的 $\frac{1}{9}$, 运河干流水中 Hg 含量偏低与 水中有机质等其它悬浮物对其吸附有关, 因为运河水中有机质的含量较高; Cr⁶⁺ 的含 量除在局部靠近码头的点上有些变化外, 其它点基本上没有变化; Cd 在整个运河 (杭 州段) 中没有变化; Ni、As 在运河水中的 含量分别在 <0.02—0.05 和 <0.01—0.01 ppm 之间波动, 这个含量水平与重碳酸成分的 河流一

致(表 2)。

3. 运河干流污泥中某些重金属的分布规律

运河干流污泥中 Cu、Cr 两元素的含量变化, 由南至北从高逐渐降低, 而 Pb、Zn 两元素的含量南北两端偏低, 中间含量升高, 这个分布规律与运河干流水中这些元素含量变化的趋势相吻合(图 4)。从图 4 中可知, 污泥中的 Cu、Pb、Zn 的含量在浙江麻纺厂北都出现较高的峰, 这个峰值是运河水中溶解的 Cu、Pb、Zn 通过与有机质配位基反应而沉淀聚集造成的, 因为在这点的污泥中, 有机质的含量高达 6.96ppm。在同一点上水体中的 Cu 含量偏低, 远远小于 Pb 的含量, 而在污泥中 Cu 的含量却大于 Pb, 这说明水体中的介质条件对 Cu 的沉淀比 Pb 要灵敏得多。

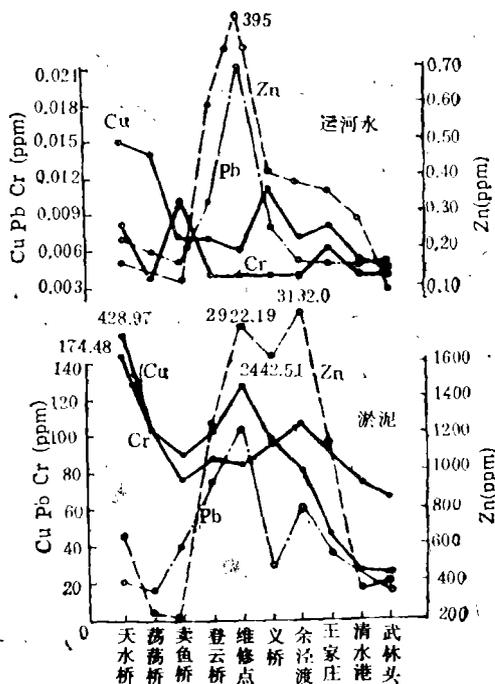


图 4 运河干流水中和污泥中重金属含量的关系

通过运河污泥与底泥中某些重金属含量的对比(表 3), 发现两者间存在很大差异, 污泥中重金属的含量不仅比底泥中相同元素的

含量要高得多,而且污泥中重金属含量的变化幅度也比底泥大。底泥中的重金属元素含量一般代表了区域土层中的含量水平,污泥和底泥中重金属含量之间的这种差异说明,污泥中的重金属含量变化与底泥没有直接关系,而与运河水体中这些元素的沉淀有关。

表 3 污泥和底泥中某些重金属的含量变化范围 (ppm)

元素	样品	
	污 泥	底 泥
Cu	25.17—428.97	24.61—25.98
Pb	15.47—104.91	12.79—23.99
Zn	206.7—3132.0	83.59—349.25
Cr	64.07—176.45	71.03—77.63

三、运河(杭州段)中重金属分布特征的成因探讨

通过对区内运河水体、地下水以及污泥中重金属元素含量数据的综合分析研究,可以得到以下有关运河中重金属分布特征的成因。

1. 运河干流中重金属的含量均高于地下水和东苕溪,从它们的比值中可以看出(表4),运河干流中 Zn 的含量分别高出地下水、东苕溪中 Zn 含量的 9.23 倍和 9 倍; Cd、As 的含量分别高出东苕溪的 19 倍和 39 倍,说明运河干流中重金属的来源与地下水有所不同,与东苕溪有明显的差异。

2. 把土壤、运河干流和地下水中 Cu、Pb、

Zn 的含量投到三角相图上(图5),可以看出,运河干流的样点落在一个很小的区间内,与土壤、地下水样点所落的区间相比,无论在三角相图的位置,还是散布的区间范围大小上都存在显著的不同,也揭示了运河水中 Cu、Pb、Zn 的特殊来源。

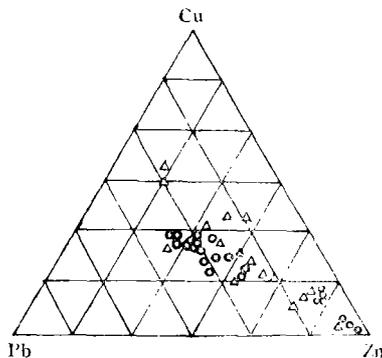


图 5 运河干流水、土壤、地下水中 Cu-Pb-Zn 的相图
●——运河干流; ○——土壤; △——地下水

3. 运河水体和污泥中 Zn 含量的峰值令人注目,从岩、土、地下水中该元素的背景值来估计,不可能提供运河干流如此多的 Zn 含量。浙江省环保监测站提供的资料(表5)表明,运河(杭州段)两侧工厂排入运河水系中的 Zn 达 2028.097kg/d,另外,还有一定量的 Cu、Pb、Cd、As 等重金属。

4. 在 Zn 与 SO_4^{2-} 的相关图中,存在两个不同的区域(图6),落在第 I 区域的五个点是运河干流杭州市区段中所采的样品,其特点是 SO_4^{2-} 含量高, Zn 含量低,落在第 II 区域的样品,其特点是 Zn 含量高, SO_4^{2-} 含量低,到武林头 Zn 与 SO_4^{2-} 含量都降到最

表 4 运河干流和地下水、东苕溪中重金属 (M) 含量的比值

项目	元素							
	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	Cr ⁶⁺	As	Ni
M运河干流 / M地下水(民井)	>1.6	>1.26	10.23	1	≈1	1.42	1	2.5
M运河干流 / M东苕溪	1.45	1.44	10	20	0.055	2	40	--

表 5 重点工业污染源排入运河水系中的
重金属含量

数量 \ 元素	重金属含量				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
项目					
日排入量 (kg)	1.548	0.526	2028.097	0.139	0.966

低水平。从图 6 可见, I 区和 II 区内 Zn 与 SO_4^{2-} 含量间均存在很好的相关性,但两个区内的 Zn 和 SO_4^{2-} 的含量比例却有很大的不同,说明运河干流中 Zn 有两种不同的来源。

从 Zn 在运河干流中的概率分布类型的研究也可发现存在两个峰值(图 7), 同样表明, 运河干流中的 Zn 至少有两种来源。经过调查表明, 运河干流中 1—5 号样点的重金属含量与杭州硫酸厂及其它有关工厂的排污

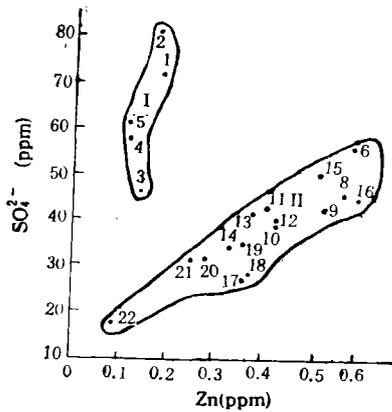


图 6 运河干流水中 Zn 与 SO_4^{2-} 的相关性

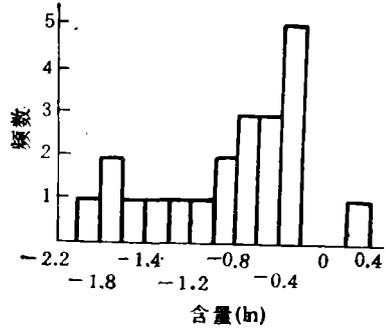


图 7 运河干流水中 Zn 含量的直方图

有关, 5 号以后样点中的重金属含量与以杭州钢铁厂为主的排放污水有关。因为供应钢铁厂的铁矿石中含 Zn 量较高, Zn 主要是以洗涤废水的形式排入运河。余泾渡地处杭州钢铁厂排污口的下游, 所以该点淤泥中 Zn 含量出现最大值。

综上所述, 不难得出运河中重金属的分布与运河两侧工厂的排污密切相关, 即主要与人为因素有关。

参 考 文 献

- [1] 南京大学地质系, 地球化学, 490 页, 科学出版社, 1979 年。
- [2] 张学林等, 环境中若干元素的自然背景值及其研究方法, 131 页, 科学出版社, 1982 年。
- [3] [苏] A. A. 别乌斯等, 环境地球化学, 朱颜时等译, 127—128 页, 165 页, 科学出版社, 1982 年。
- [4] 刘英俊等, 元素地球化学, 209, 342 页, 科学出版社, 1984 年。

某汞矿冶炼厂附近环境汞污染调查

崔瑞平、赵彬彬、满洪昇、姚本基*、夏其芳*

(大 连 医 学 院)

为掌握汞矿冶炼厂所排放的含汞烟尘废气对厂周围生活环境的污染程度和对居民健康的危害情况, 我们对汞的气型污染进行了研究, 以求为汞矿的“三废”治理、保护环境、增进人群健康提供科学依据。

一、研究 方 法

1. 布 点 采 样

* 为参加本工作的外单位同志。