

- [4] 中国科学院动物研究所水生生态组, 环境科学, 1, 12—15 (1979).
- [5] Johnels, A. G. et al., *Oikos*, 18, 323—333

- (1967).
- [6] 山縣登編著, 生物浓缩——环境科学特論, 产业图书株式会社 (1978).

澳门水相中重金属锌、镉、铅和铜化学形态的研究

林植青 王肇鼎 郑建录

(中国科学院南海海洋研究所)

一、前 言

在河水、海水交汇的河口区, 重金属元素的形态变化及其物理化学变化过程, 是河口研究和环境保护工作需要了解的问题。尤其是对于环境质量评价条件, 除了考虑元素总含量, 更重要的是应考虑元素的存在形态及其变化规律, 只有这样才能提高评价结果的精确度和真实性。

澳门与香港的地理位置, 遥遥相对地紧扼住珠江口的左右两侧。其水相中重金属的含量与形态的状况如何, 可直接反映出珠江口海区的物理化学过程的变化结果。但以往多年来, 珠江口的污染调查仅限于测定重金属元素等污染物的总含量*, 而对其形态及变化还未进行过研究, 也未见有文章报道。因此, 本文对澳门站的重金属元素形态进行了研究, 可望对珠江口海区重金属等污染物的迁移转化和环境质量评价的研究有所裨益。

二、调查和实验

(一) 澳门测站环境状况的调查

1980年4月底(30日), 我们对珠江口进行化学调查研究时, 专门在澳门做了调查。调查船为《前卫514》号。考察地点在澳门大桥下面主航道上。现场的理化特征: 海水呈黄色混浊, 水温 27℃, 水深 4.5 米, 盐度为 0.78‰, 水样 pH7.71。考察期间, 澳门

水面受西江河水影响较大。而在澳门附近东面十几里的珠江口 6 号站**, 其盐度为 19.24‰, 两处水的咸淡相差悬殊。

(二) 测定方法和步骤

Batley G. E. 等^[1]提出以螯合离子交换树脂分离、紫外光照射和阳极溶出伏安法测定海水中微量重金属化学形态的研究方法, 就目前来说, 较之过滤和萃取等方法理想^[2,3], 本文参照此法分析水样, 具体步骤如下:

水样取回后, 需尽快以国产醋酸纤维膜(孔径 0.45 μm) 抽滤, 以分去悬浮体(另测定)。滤液按下面四种步骤分别将各种形态分离: (1)、未经处理的滤液; (2)、通过国产 CR-1 钠型螯合离子交换树脂柱后; (3)、以紫外光照射后; (4)、经紫外光照射后, 再通过螯合离子树脂柱。每种分离步骤所得到的溶液分别取出两份, 每份 25ml, 一份直接调 pH 为 4.7, 另一份加入 2ml 2NHNO₃ 煮沸氧化后, 再调 pH 为 4.7, 最后皆用阳极溶出伏安法 (AD-1 型极谱仪) 进行 Zn、Cd、Pb、Cu 的测定。

经上述处理、测定后, 再进行简单数学运算, 即可得到重金属各元素的总含量和七种

* 珠江口污染调查协作组, 珠江口海区污染调查报告, 1978.

** 郑建录等, 珠江口海域重金属的河口化学研究 I. 珠江口海域水相中微量重金属的化学形态的研究, 1980.

不同形态的份量*。

三、结果与讨论

(一) 根据测定的结果,澳门水相中重金属元素的总含量及其七种不同形态的比例列于表 1。表 1 清楚地显示澳门测站水相中重金属元素各种形态的概貌,并可进一步了解这些元素进入水体后的行踪。各元素总含量大小顺序为: $Zn > Cu > Pb > Cd$ 。在本次调查季节里, Zn 以稳定的有机络合态占最

多,并有不少稳定与不稳定的无机络合和吸附态,形态比较复杂。 Cd 多数以不稳定的有机络合和吸附态存在。 Pb 主要以不稳定的无机的和有机的络合与吸附态存在。 Cu 比较特殊,不同于 Zn 、 Cd 、 Pb 有机态占较大比例的特性,而多数是以稳定的与不稳定的无机络合和吸附态存在。除 Cu 有少量游离态(约 10%)外,其余三种元素均无游离态存在。四种元素的共同点在于都不是以单一形态出现。

表 1 澳门站水相中重金属各元素的总含量及其七种不同形态的份量

金属元素	总含量 ($\mu g/l$)	形 态 份 量 (%)						
		$M + ML_1 + MA_1$	ML_2	MA_2	ML_3	MA_3	ML_4	MA_4
Zn	19.12	0	10.1	26.5	36.2	0	0	27.1
Cd	0.88	0	49.4	5.6	10.0	0	15.6	19.4
Pb	1.33	0	34.7	34.7	0	11.6	0	19.1
Cu	3.67	30.4	0	22.8	0	3.8	0	43.1

注: M ——游离金属离子; ML_1 ——不稳定的有机络合态; MA_1 ——不稳定的无机络合态; ML_2 ——不稳定的有机络合态+不稳定的有机吸附态; MA_2 ——不稳定的无机络合态+不稳定的无机吸附态; ML_3 ——稳定的有机络合态; MA_3 ——稳定的无机络合态; ML_4 ——稳定的有机络合态+稳定的有机吸附态; MA_4 ——稳定的无机络合态+稳定的无机吸附态。

表 2 澳门水相中重金属元素的形态分类加和

元素	按无机与有机态分类				按不稳定与稳定态分类			
	无 机 态		有 机 态		不 稳 定 态		稳 定 态	
	ΣMA (%)	组成的主要形态	ΣML (%)	组成的主要形态	$\Sigma MAL_{不}$ (%)	组成的主要形态	$\Sigma MA_{稳}$ (%)	组成的主要形态
Zn	53.7	MA_2 、 MA_4	46.3	ML_3	36.6	MA_2	63.4	ML_3 、 MA_4
Cd	25.0	MA_2 、 MA_3	75.0	ML_2	55.0	ML_2	45.0	MA_4 、 ML_4
Pb	65.3	MA_2 、 MA_4	34.7	ML_2	69.4	ML_2 、 MA_2	30.6	MA_4
Cu	89.9	MA_4 、 MA_2	10.1	ML_1	53.2	MA_2	46.8	MA_4

总之,在澳门站水相中四种元素几乎都以络合和吸附的结合形态存在,这就大大降低了离子态金属原有的毒性^[4,5],说明环境初步起到自然的净化作用。

(二) 将四种重金属元素的有机态和无机态、不稳定和稳定态分别相加,其结果列于表 2。

由表 2 大致可以看出各别元素无机与有机态的整数比,即 $\Sigma MA/\Sigma ML$ 的整数比值如下: $Zn \left(\frac{1}{1}\right)$ 、 $Cd \left(\frac{1}{3}\right)$ 、 $Pb \left(\frac{2}{1}\right)$ 、 $Cu \left(\frac{9}{1}\right)$ 。

* 郑建录等,国产 CR-1 鳌合离子交换树脂在海水分析中的应用 I. 海水中重金属化学形态的测定,1980。

可见当澳门站的水相在这个季节里处于淡水控制时,这些重金属元素都以无机或有机结合态存在,并且,除 Cu 的无机态比有机态多 8 倍外,其余三个元素比例相差不多。按无机态占有量的顺序为 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 。而各别元素的不稳定与稳定态之比,即 $\Sigma\text{MAL}_{\text{不稳}}/\Sigma\text{MAL}_{\text{稳}}$ 的整数比值分别为: $\text{Zn} \left(\frac{1}{2}\right)$ 、 $\text{Cd} \left(\frac{1}{1}\right)$ 、 $\text{Pb} \left(\frac{2}{1}\right)$ 、 $\text{Cu} \left(\frac{1}{1}\right)$ 。各元素的不稳定与稳定态的比例相差不多。若从不稳定态的占有量顺序来看,分别为 $\text{Pb} > \text{Cd} >$

$\text{Cu} > \text{Zn}$ 。

(三) 为了研究从淡水向咸水混合过程中重金属元素形态随盐度升高的变化,选择靠近澳门的珠江口 6 号站资料(同航次测定)进行比较。6 号站测定结果列于表 3。

作为咸水的强电解质环境的 6 号站,其 $\Sigma\text{MA}/\Sigma\text{ML}$ 的整数比值如下: $\text{Zn} \left(\frac{15}{1}\right)$ 、 $\text{Cd} \left(\frac{1}{1}\right)$ 、 $\text{Pb} \left(\frac{5}{1}\right)$ 、 $\text{Cu} \left(\frac{3}{1}\right)$ 。与澳门站比较,从淡水到咸水各元素的形态发生了很大变化,

表 3 6 号站水相中重金属的总含量和形态分类加和

元 素	总含量 ($\mu\text{g/l}$)	按无机与有机结合态分类				按不稳定和稳定结合态分类			
		无机结合态		有机结合态		不稳定结合态		稳定结合态	
		ΣMA (%)	组成的主要形态	ΣML (%)	组成的主要形态	$\Sigma\text{MAL}_{\text{不稳}}$ (%)	组成的主要形态	$\Sigma\text{MAL}_{\text{稳}}$ (%)	组成的主要形态
Zn	47.12	93.7	MA_4 、 MA_2	6.3	ML_2	25.3	MA_2	74.7	MA_4
Cd	0.08	42.0	MA_4	58.0	ML_4	24.5	MA_2	75.5	ML_4 、 MA_4
Pb	3.93	84.0	MA_4	16.0	ML_2	48.0	MA_2	52.0	MA_4
Cu	4.64	75.5	MA_3	24.5	ML_2	45.5	ML_2 、 MA_2	54.5	MA_3

除 Cu 有部分无机态向有机态转变外(但仍以无机态存在为多数),其余三个元素都是由有机态向无机态转变,特别是 Zn 几乎全部转变为无机态。按无机态占有量的顺序为: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 。而 $\Sigma\text{MAL}_{\text{不稳}}/\Sigma\text{MAL}_{\text{稳}}$ 的整数比值各为: $\text{Zn} \left(\frac{1}{3}\right)$ 、 $\text{Cd} \left(\frac{1}{3}\right)$ 、 $\text{Pb} \left(\frac{1}{1}\right)$ 、 $\text{Cu} \left(\frac{1}{1}\right)$ 。其不稳定态占有量顺序为 $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ 。可见到了咸水区之后, Zn、Cd、Pb、Cu 皆由不稳定态向稳定态转变,只是 Cu 的转变幅度小而已。同时,两个站的无机态(或有机态)占有量和不稳定态(或稳定态)占有量的顺序皆发生无规则的变化。重金属元素随着从淡水逐渐变化到咸水的过程中,而引起其形态改变的更详尽情况可以参阅注 2。

上述比较的结果,说明 Zn、Pb、Cd 三种

元素都存在较大程度向无机态转变和向稳定态转变的趋势,并且都是以络合和吸附态存在,也就是向稳定的、无机的络合与吸附存在形态转移。这样的转变过程,表明较淡的河水到了河口咸水区后,显然又一次起到自然的净化作用。由于无机的 Si、Al、Fe 等胶体的吸附和共沉淀作用^[6],再加稳定态比例大,不易分解,致使已转变的过程不易逆转,也有利于净化作用。这种在河口咸水区所发生的第二次净化作用,是我们过去所未了解的,今后应进一步深入研究。

(四) 考虑到微量金属元素的特殊行为,我们做了样品放置时间对测定结果的影响实验。表 4 指出,各元素的总含量,在 20 天以内变化很小,与 Florence 的结果基本一致^[7]。20 天以后至 60 天,各元素的总含量逐步变少, Zn 减少一半, Cd 减少了四分之三, Pb 减

表 4 澳门站水样的放置时间对重金属总含量和形态组成的影响

放置时间(天)	元 素 含量和形 态变化		Zn		Cd		Pb		Cu	
	总含量 ($\mu\text{g/l}$)	ΣML (%)	总含量 ($\mu\text{g/l}$)	ΣML (%)	总含量 ($\mu\text{g/l}$)	ΣML (%)	总含量 ($\mu\text{g/l}$)	ΣML (%)	总含量 ($\mu\text{g/l}$)	ΣML (%)
10	20.0	46.3	—	—	—	—	1.6	34.7	4.0	10.1
20	23.6	85.4	0.88	75.0	—	—	58.5	—	2.5	45.6
45	—	22.8	0.36	26.7	—	—	49.0	—	—	34.0
60	10.0	27.2	0.24	6.2	1.4	61.3	—	—	—	81.0

少八分之一。同时,随着放置时间的延续,各元素的形态也不断在发生着转化。因此,做形态研究的水样最好在数天之内测完,以免引起较大误差。

四、结 论

(一) 在夏季澳门附近的水相处于淡水控制的时候,进入水相中的四种重金属元素 Zn、Cd、Pb、Cu 中除 Cu 有少量的游离态存在,其余三种元素均以无机和有机的络合态或吸附态存在,由于结合态的毒性远低于游离态的毒性,这就使金属元素的毒性大为降低,发生初级的净化作用,有利于使环境得到保护。

(二) 当淡水与咸水发生混合作用时,即河流进入海洋的过程中,四种元素的形态发生了很大的变化,它们都较大幅度地向无机态转变,产生无机吸附共沉淀的过程,起到第

二次的自然净化作用。应用这样的结果进行环境质量评价,可以提高评价的准确性。

(三) 由淡水变为咸水后, Zn、Cd、Pb 和 Cu 等四个元素都由不稳定向稳定态转变,前三个元素转变的幅度大, Cu 只有少部分由不稳定态向稳定态转化。

参 考 文 献

- [1] Batley, G. E. and Florence, T. M., *Mar. Chem.*, 4 (4), 347—363 (1976).
- [2] Rona, E. et al., *Limnology and Oceanography*, 7 (2), 201—206 (1962).
- [3] Slowey, J. F. and Jeffrey, L. M., *Nature*, 214, 377—378 (1967).
- [4] Bryan, G. W., *Proc. Roy. Soc., (B)* 177, 389 (1971).
- [5] Shaw, T. L. et al., *Water Research*, 8 (4), 377 (1974).
- [6] 李法西, 厦门大学学报(自然科学版), 2, 1—12 (1978).
- [7] Florence, T. M., *Water Research*, 11 (8), 681—687 (1977).

仪器中子活化分析法测定大气悬浮颗粒中的微量元素

杨绍晋 倪 骏

(中国科学院高能物理研究所)

大气是人类生存的重要外界环境之一。通常每人每天平均吸入空气约 $10-12\text{m}^3$ 。因此大气的正常化学组成对于人体健康有着重

要的意义。

测定大气悬浮颗粒中的微量元素,有它的特殊要求:(1) 悬浮颗粒在大气中的丰度